

# ソルボサーマル反応によるチタン酸バリウム基非鉛ペロブスカイト粒子の合成と圧電特性

著者	木村 健志
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第15960号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/58506">http://hdl.handle.net/10097/58506</a>

博士学位論文

**ソルボサーマル反応によるチタン酸バリウム基  
非鉛ペロブスカイト粒子の合成と圧電特性**

2014 年

東北大学大学院 環境科学研究科 環境科学専攻

佐藤研究室 木村健志

学籍番号: B1GD1302

研究期間: 2011 年 4 月 1 日 - 2014 年 3 月 20 日





## 目次

## 第1章 序論

1.1.	緒言	1
1.2.	本研究の背景	2
1.3.	圧電特性	3
1.3.1.	圧電効果	3
1.3.2.	点群と誘電体分類	4
1.3.3.	圧電指標	5
1.3.3.1.	圧電 $d$ 定数	5
1.3.3.2.	電気機械結合係数 $k$	5
1.3.3.3.	キュリー点 $T_c$	6
1.3.3.4.	機械的品質係数 $Q_m$	6
1.3.3.5.	比誘電率 $\epsilon_r$	7
1.3.3.6.	誘電損失 $\tan\delta$	8
1.3.3.7.	弾性コンプライアンス $S$ と弾性スティフネス定数 $c$	8
1.3.3.8.	電気分極 $P$	9
1.3.3.9.	抗電界 $E_c$	9
1.3.3.10.	振動状態から得られる材料定数	10
1.4.	圧電材料	11
1.4.1.	鉛含有圧電材料 ( $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ , $\text{PbTiO}_3$ )	12
1.4.2.	非鉛圧電材料	13
1.4.2.1.	チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ )	14
1.4.2.2.	チタン酸ナトリウムビスマス ( $(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3$ )	15
1.4.2.3.	マグネシウム酸タングステン酸バリウム ( $\text{Ba}(\text{Mg,W})\text{O}_3$ )	15
1.4.2.4.	チタン酸ジルコン酸バリウムカルシウム ( $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ )	15
1.5.	圧電セラミック実験工程	16
1.5.1.	粒子合成技術	16
1.5.1.1.	固相法	16
1.5.1.2.	水熱法・ソルボサーマル法	17

1. 5. 1. 3.	クエン酸法 (ゾル-ゲル法)	20
1. 5. 1. 4.	溶融アルカリ法	20
1. 5. 2.	焼結体作製	21
1. 5. 3.	分極操作	22
1. 6.	圧電特性向上に関する戦略	24
1. 6. 1.	他元素添加	24
1. 6. 1. 1.	結晶相境界 (MPB)	24
1. 6. 1. 2.	アクセプタ添加	25
1. 6. 1. 3.	焼結助剤	25
1. 6. 2.	粒子形態制御	26
1. 6. 2. 1.	微粒化	26
1. 6. 2. 2.	異方性粒子形態制御 (板状, 柱状)	28
1. 7.	評価方法	29
1. 7. 1.	形態観察・分布	29
1. 7. 2.	結晶相同定・格子定数算出	29
1. 7. 3.	元素同定	29
1. 7. 4.	焼結体密度測定	29
1. 7. 5.	回路作製・分極操作	31
1. 7. 6.	誘電率測定	31
1. 7. 7.	圧電測定	32
1. 8.	本研究における目的および本論文の構成	33
	参考文献	35

## 第2章 BaTiO<sub>3</sub>のLi 固溶サイトと焼結・圧電特性の影響

2. 1.	緒言	37
2. 2.	BaTiO <sub>3</sub> 粉末特性に対する Li の固溶サイトの影響	39
2. 2. 1.	実験方法	39
2. 2. 1. 1.	試薬	39
2. 2. 1. 2.	装置	40
2. 2. 1. 3.	粒子合成 (ソルボサーマル法)	40
2. 2. 2.	結果及び考察	41

2.3.	BaTiO <sub>3</sub> 焼結体特性に対する Li 固溶サイトの影響	46
2.3.1.	実験	46
2.3.1.1.	試薬	46
2.3.1.2.	装置	46
2.3.1.3.	焼結体の作製	46
2.3.2.	結果及び考察	47
2.4.	BaTiO <sub>3</sub> 特性に対する粒界内 Li 添加量の影響	60
2.4.1.	実験	60
2.4.1.1.	粒子合成 (zLi-BaTiO <sub>3</sub> )	60
2.4.1.2.	焼結体作製 (z Li-BaTiO <sub>3</sub> )	61
2.4.2.	結果及び考察	61
2.5.	結言	73
	参考文献	74

### 第3章 Mn, Ca 共ドーピング Li-BaTiO<sub>3</sub> 圧電体の圧電・温度特性改善

3.1.	緒言	75
3.2.	Li-BaTiO <sub>3</sub> 特性に対する Ca 固溶の影響	78
3.2.1.	実験方法	79
3.2.1.1.	試薬	79
3.2.1.2.	装置	79
3.2.1.3.	粒子合成 (ソルボサーマル法、0.03Li-(Ba <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> )TiO <sub>3</sub> )	79
3.2.1.4.	焼結体の作製	80
3.2.2.	結果及び考察	80
3.3.	Ba・Ca 不足 Li-(Ba,Ca)TiO <sub>3</sub> の合成と特性評価	89
3.3.1.	実験	89
3.3.2.	結果及び考察	90
3.4.	Ca, Mn 共ドーピングによる Li-BaTiO <sub>3</sub> の特性評価	95
3.4.1.	実験	95
3.4.2.	結果及び考察	96
3.5.	結言	99
	参考文献	100

## 第4章 $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 新規固溶体の粒子合成と形態制御による 特性向上

4.1.	緒言	101
4.2.	クエン酸法による $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の合成と特性 評価	103
4.2.1.	実験	103
4.2.1.1.	試薬	103
4.2.1.2.	装置	104
4.2.1.3.	粒子合成 (クエン酸法)	104
4.2.1.4.	焼結体の作製	105
4.2.2.	結果及び考察	105
4.3.	ソルボサーマル法による $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 粒子の 合成と特性評価	108
4.3.1.	実験	108
4.3.1.1.	試薬	108
4.3.1.2.	装置	109
4.3.1.3.	粒子合成 (ソルボサーマル法)	109
4.3.2.	結果及び考察	110
4.4.	ソルボサーマル法による $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ 焼結体 の作製と電気特性評価	115
4.4.1.	実験	115
4.4.1.1.	試薬	115
4.4.1.2.	装置	115
4.4.1.3.	焼結体の作製 (通常焼結、キャスト焼結)	116
4.4.2.	結果及び考察	117
4.5.	結言	126
	参考文献	127

## 第5章 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ナノ粒子合成と圧電特性

5.1.	緒言	129
5.2.	実験方法	131

5.2.1.	試薬	131
5.2.2.	装置	131
5.2.3.	粒子合成 (溶融アルカリ法、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ )	131
5.2.4.	焼結体の作製	133
5.3.	結果及び考察	133
5.4.	結言	144
	参考文献	145

## 第6章 総括

6.1.	本論文のまとめ	147
6.2.	今後の展望	150

## 付記

	論文	151
	特許	152
	国際学会	153
	国内学会 (ポスター)	154
	国内学会 (口頭)	155
	受賞歴	156
	謝辞	157









# 第1章 序論

## 1. 1. 緒言

圧電材料は、電氣的エネルギーと機械的エネルギーの変換素子であり、スマートフォンに用いられている圧電スピーカーや超音波洗浄機の振動子、カメラのフォーカス調整やインクジェットプリンタのヘッドなどに用いられるアクチュエータ、アケードゲーム等の振動センサ、海洋調査でのソナー等、多種の電子機器に使用されている。これらの圧電材料には圧電特性が高く、使用温度域が広い、さらに比較的安価であることから、現在に至る 50 年の間、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）を代表とする鉛含有物質が使用され続けてきた。現在、環境や人体への安全面から、電子機器への鉛使用が制限されている。しかし、圧電材料に関しては代替材料がないことから規制の対象外となっている。近い将来、非鉛圧電材料が開発されれば圧電体も規制の対象となるのは明らかである。そのため、非鉛圧電材料の研究・開発が世界中で行われている。

本研究の主眼は、(1) 他元素添加による組成や結晶相変化を結晶化学的な構造解析や元素分析により調べ、組成制御が及ぼす物質本来の圧電特性改善についての検討と、(2) 溶液反応による粒子の生成過程と焼結による粒子の成長過程を、表面状態や熱質量変化により調べ、焼結体内部粒子の形態・密度制御による分極特性改善が及ぼす圧

電特性改善についての検討の二つに置かれる。

本章では、まず圧電特性について概説し、非鉛圧電材料開発について概説する。次に、粒子合成、焼結体作製、分極の各手順を整理する。最後に、圧電特性向上のための戦略を、従来の研究から明らかになった知見とさらに発展させるための諸課題について整理し、これらのことから本論文の立脚点を明確にする。最後に、本研究で用いた無機酸化物の各種評価方法について説明する。

## 1. 2. 本研究の背景

現在、圧電材料は、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) やチタン酸鉛 (PT) のような鉛系材料が主流である。しかし、欧州では WEEE/RoHs 指令が出され、世界的に特定有害物質の使用が禁止、もしくは制限されるようになってきている。WEEE 指令(Waste Electrical and Electronic Equipment)とは、家電、電子機器、オーディオ、照明器具などの交流 1000 V、直流 1500 V 以下の電気・電子機器についてメーカーや輸入業者に使用済み製品のリサイクルを義務づけるというものである。また、RoHs 指令(Restriction of the use of certain Hazardous substances in electrical and electronic equipment)とは、WEEE 指令に基づき特定有害物質 (鉛, 水銀, 6 価クロム等) の電気電子機器への含有を禁止するものであり、鉛も対象物質の一つである。しかし、圧電セラミックスに関しては、現在のところ鉛化合物に変わる代替物質が開発されていないことから、鉛の使用が例外的に認められている。また、自動車関係では ELV 指令(The End-of-Life Vehicles Directive)があり、エンジン部分以外に使用されるガラスまたはセラミックス母材中に、鉛化合物を含む鉛とプリント基板のハンダの合計が 60 g を超える場合は表示と取り外しの義務がある。日本では、さらに厳しく、EU で対象外である大型商用車についても対象とされている。このように、現在、鉛規制や廃止の流れが世界中で広がっている。圧電セラミックスにおいても、近い将来、鉛が対象物質になる可能性が高い。そこで、非鉛圧電材料の開発が急務とされている。

### 1. 3. 圧電特性

#### 1. 3. 1. 圧電効果

圧電効果とは、文字通り物体に力を加えると電荷が発生する現象で、機械-電気変換効果の一つである。圧電効果には、Fig. 1. 1.に示すように、3種類存在し、(a)のように電極に垂直に力を加えた場合に電荷が発生する『圧電縦効果』と、(b)のように平行に力を加えた場合に電荷が発生する『圧電横効果』、最後に、(c)のようにせん断方向に力を加えた場合に電荷が発生する『圧電厚み滑り効果』が存在する。これらの効果がセンサとして利用されている。反対に、電極に電圧を印加し変位を発生させる現象を逆圧電効果とよぶ。これは、アクチュエータとして利用され、静的な変位から超音波振動まで様々な変位を起こすことが出来る。

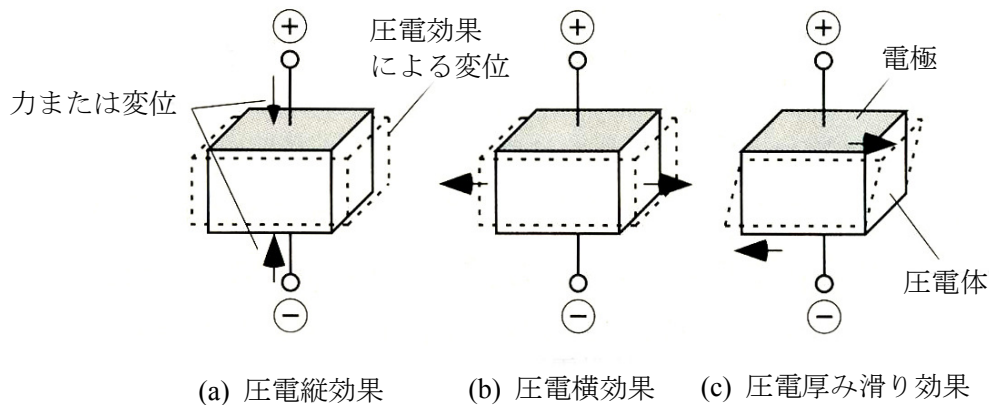


Fig. 1. 1. 圧電効果の種類

圧電体に印加される応力や電界が小さい場合には、線形であると見なすことができ、次の関係が成り立つ。

$$E_z = -g_{33}T_z, \quad E_z = -g_{31}T_x \quad (\text{圧電効果}) \quad (1.1.)$$

$$S_z = d_{33}E_z, \quad S_x = d_{31}E_z \quad (\text{逆圧電効果}) \quad (1.2.)$$

ここで、 $E$ は電界強度、 $g$ は圧電ひずみ定数または圧電出力定数、 $T$ は応力、 $S$ はひずみ、 $d$ は圧電定数である。さらに、圧電定数と電圧出力定数の間には下式の関係がある。

$$d_{33} = \varepsilon_{33}^T g_{33}, \quad d_{31} = \varepsilon_{31}^T g_{31} \quad (1.3.)$$

ここで、 $\varepsilon^T$ は応力を一定とした場合の誘電率である。しかし、この式は理論式であり、単結晶では、比較的一致するが、セラミックスの場合良くも悪くも粒界及び結晶粒径等の影響で必ずしも一致するとは限らない。

### 1. 3. 2. 点群と誘電体分類

Fig. 1. 2. より、結晶構造の観点から、結晶は 32 の点群に分類できる。この中で中心対称性のない点群は 21 群存在する。この点群から『432』をのぞいた残り 20 の点群は外部からの応力により、電気分極 (1. 3. 3. 8. 電気分極を参照) を発生させることが出来る。なお、上記圧電効果を持つ 20 の点群中で、元々自発分極を持つ点群は 10 存在する。この自発分極とは、電界も応力も加わらない状態において自然に分極しているときの分極量を示す。一般的な圧電材料は Fig. 1. 3. に示すペロブスカイト構造を持ち、例えば  $\text{TiO}_6$  八面体中の Ti が中心から少しずれているため電荷に偏りが生じ、電気双極子を持つため自発分極を示す。

$\bar{1}$	$2/m$	$mmm$	$\bar{3}$	group (a)	常誘電体
$\bar{3}m$	$4/m$	$4/mmm$	$6/m$		
$6/mmm$	$m\bar{3}$	$m\bar{3}m$	432	group (b)	圧電体
222	32	$\bar{4}$	$\bar{4}2m$	group (c)	
422	$\bar{6}$	622	$\bar{6}m2$	group (d)	強誘電体 & 焦電体
23	$\bar{4}3m$	1	2		
$m$	$mm2$	3	$3m$	group (d)	強誘電体 & 焦電体
4	$4mm$	6	$6mm$		

Fig. 1. 2. 誘電体種類の結晶構造依存

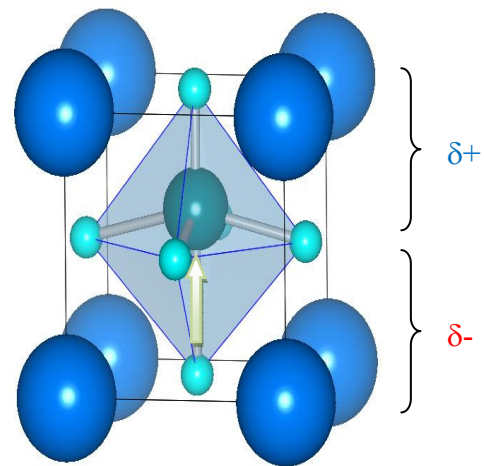


Fig. 1. 3. ペロブスカイト単位格子モデル

自発分極を元々持つ場合、その自発分極の大きさが温度により変化するために、焦電体としての性質を持つ。焦電現象とは、外部の温度変化によって自発分極の大きさ

が変化し、保持できる電荷量が変化し外部へ放出するため、電流が流れると言う現象である。また、外部電界によって自発分極の方向を反転できる物質を特に強誘電体とよぶ。これは、点群では決められないものである。強誘電体は大別して、 $\text{BaTiO}_3$ のような変位型と  $\text{NaNO}_2$ のような秩序-無秩序型に分類される。前者は永久双極子を持たず高温相からイオンシフトによって自発分極を生じるタイプ (Fig. 1. 3.) であり、後者は高温相のランダム配列な永久双極子が整列するタイプである。変位型における自発的イオンシフトの誘引力は、ローレンツ電界 (局所電界) によって増幅された双極子相互作用と言える。

### 1. 3. 3. 圧電指標

以下に、圧電特性における各指標を示す。

#### 1. 3. 3. 1. 圧電 $d$ 定数

圧電  $d$  定数とは、圧電体に電界 (V/m) を印加した場合に、どれだけ変位するかを表す係数であり、 $d$  は変位 (Displacement) の  $d$  を意味しているといわれる。電界方向と変位方向の関係によって  $d_{33}$  や  $d_{31}$ 、 $d_{32}$ 、 $d_{15}$  (m/V, C/N) で表現される。通常、分極処理をした軸を 3 で表し、他の軸を 1、2 として表現する。分極処理をしたセラミックスで独立な  $d$  定数は  $d_{33}$ 、 $d_{31}$ 、 $d_{15}$  で表される。(1. 3. 3. 10. 振動状態から得られる材料定数の Table 1.1 を参照)

#### 1. 3. 3. 2. 電気機械結合係数 $k$

電気機械結合係数とは、圧電特性評価の一つの目安であり、圧電体の電極間に加えた電気エネルギーを機械的エネルギーに変換する効率を表す定数であり、材料の圧電的な活性の尺度を示している。一般的な定義としては、以下の式で表される。

$$k^2 = (\text{機械的な形で蓄えられたエネルギー}) / (\text{加えられた電気的エネルギー}) \\ = (\text{電気的な形で蓄えられたエネルギー}) / (\text{加えられた機械的エネルギー})$$

圧電体の振動モードによって  $k_p$ 、 $k_{33}$ 、 $k_{31}$ 、 $k_t$ 、 $k_r$ 、 $k_{15}$  など表現される。(1. 3. 3. 10. 振動状態から得られる材料定数の Table 1.1 を参照)

### 1. 3. 3. 3. キュリー一点 $T_c$

キュリー一点(温度)とは、圧電体の分野において、「分極が消失する臨界温度」の事をいう。一般に、ペロブスカイト型強誘電性結晶は、高温では立方晶系、室温では正方晶系の結晶構造を持つものが多い。高温では立方晶系（：常誘電相、 $a$  軸長さ= $b$  軸長さ= $c$  軸長さ）のために自発分極は持たないが、温度が下がると相転移点を通して正方晶系（：強誘電相、 $a$  軸長さ $\neq c$  軸長さ）になり自発分極を生じる。この降温によって相転移する温度をキュリー一点という。ただし、圧電体においては降温ではなく、昇温により正方晶から立方晶へ相転移する温度をさし、自発分極が完全に消滅する温度を意味する場合が多い。結晶が相転移を起こす原因としては、誘電率のソフト化に起因するとされており、誘電率  $\varepsilon$  は温度  $T$  に対して、

$$\varepsilon = c / (T - T_c) \quad (\text{ただし } c, T_c \text{ は定数}) \quad (1.4.)$$

で示されるキュリー・ワイスの法則に従って温度  $T$  が高温側からキュリー一点  $T_c$  へ低下するにつれて誘電率が無限大へ増大し（ソフト化する）、その結果、結晶が不安定となって相転移すると説明されている。普通、強誘電体のキュリー一点は1つものがほとんどであるが、 $\text{BaTiO}_3$  のようにキュリー一点が3つ（菱面体晶 $\Rightarrow$ 斜方晶 $\Rightarrow$ 正方晶 $\Rightarrow$ 立方晶）あるものも存在する。また、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  などのリラクサー系では、散漫な相転移をするために、明確なキュリー温度は決定しにくく、通常  $T_m$  (比誘電率が最大になる温度、 $m$  は  $\text{max}$  の意味) で示されている場合が多い。 $T_m$  は、測定周波数によっても  $10^\circ\text{C}$  程度動くために、通常は“ $\sim\text{kHz}$  で測定した場合の  $T_m$  が何 $^\circ\text{C}$ ”と表現される。

### 1. 3. 3. 4. 機械的品質係数 $Q_m$

機械的品質係数 ( $Q_m$ ) とは、圧電振動子において固有振動を起こした際の共振特性の鋭さ（共振の強さ）の度合いを表す定数の事をいう。 $Q$  値は、電気・電子分野だけでなく、機械振動においても共振系の質を表すものとして使用されており、一般には「共振系が蓄積している振動エネルギーと単位時間当りに外界と出入りするエネルギーとの比」と表現する事が出来る。 $Q_m$  が大きい材料では、共振周波数に一致する振動を外界から受けた時だけ振幅が成長し、さらに、振動が成長するにも、減衰するにも

時間がかかる。逆に、 $Q_m$  が小さい材料では、共振周波数とは少々違う周波数の振動にも反応し、振動が成長するにも、減速するにも速いという特徴がある。超音波振動子、及び圧電フィルタ、レゾネータでは、この係数が大きいほうが好ましいとされ、一般には  $Q_m$  値が 300 以上のものを低損失材料（または High Q 材）、300 未満のものを Low Q 材と呼んでいる。

### 1. 3. 3. 5. 比誘電率 $\epsilon_r$

誘電率 ( $\epsilon$  [F/m]) とは、電界  $E$  と電束密度  $D$  との線形関係を表す物質定数である。ある物質の誘電率を真空中の誘電率  $\epsilon_0$  ( $= 8.854 \times 10^{-12}$  [F/m]) で割った値を比誘電率 ( $\epsilon_r$  [-]) という。また、誘電定数と記述してある場合もある。現実には、誘電体 (= 絶縁体) に電極を形成してキャパシタ（日本ではコンデンサともいう）を作製した時、“電極間を真空にした場合に貯まる電荷量[F]” と比べて、何倍の電荷  $q$  が貯まる（蓄積される）かという目安で使われることが多い。例えば、比誘電率が 3000 とすると、同じ大きさのコンデンサに真空中の 3000 倍の電荷  $q$  が貯まるということを意味している。この比誘電率が大きい材料を用いると、小型で大容量のコンデンサを作ることが出来る。誘電体の誘電率は、温度や結晶の相変化、粒径、単結晶ならば結晶方位、結晶構造、結晶相、同じ結晶相でも歪み型の度合（正方晶性(c/a)が大きいほど室温では誘電率が低くなる傾向にある）によって変化するとともに、温度によって誘電体が伸縮して電極間距離が変化する事によっても変化する。一般に、誘電率として表示されているのは、誘電率の実部であり、実部は通常 " $\epsilon'$ " と表記されている。一方、誘電率の虚部は " $\epsilon''$ " と表記されている。特に圧電体における比誘電率（例えば  $\epsilon_r$  など）というのは、電界当たりの誘電的変位量を表している。

材料の圧電定数  $d_{33}$  値は、分極処理した圧電体における誘電率の平方根  $(\epsilon_{33}/\epsilon_0)^{1/2}$  と比例関係にある。この関係は、単結晶の特性で比較した場合、顕著である。しかし、誘電率は、自発分極方向に対して垂直側が強くなるため、セラミックスにおいては分極操作が不十分であると、 $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  が高く見積もられているのにもかかわらず分極不十分であるため圧電定数は低くなる。よって、 $d$  値改善のためには、 $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  の向上だけではなく分極特性改善が要求される。



### 1. 3. 3. 6. 誘電損失 $\tan\delta$

誘電体材料を使用したコンデンサでは、交流電圧( $V$ )の周波数が高くなると電流( $I$ )の位相が  $90^\circ$  より  $\delta$  だけ遅れるようになる。このため、電力損失  $P\delta$  が発生する。

$$P\delta = V \times I \times \cos\theta = V \times I \times \sin\theta \quad (1. 5.)$$

一般に、コンデンサの場合の  $\delta$  は微小であるので、 $\sin\delta$  は  $\tan\delta$  とほぼ同じとみなし、この  $\tan\delta$  を誘電損失（誘電正接）と呼んでいる。誘電体に交流電界 ( $E$ ) を印加すると、実際には電気エネルギーの一部が熱として失われる。この損失の尺度を表すものとして、一般に誘電体損失 ( $\tan\delta_e$ ) が用いられる。誘電体損失は、誘電損失係数や“誘電損失の正接”と表現されている時もある。ここで、( $\delta_e$ ) は交流電界に対する電気分極の位相の遅れを示しており、 $\delta$  は損失角（損失角度）を意味している。現実には、 $\tan\delta$  は、誘電体の良否を表す目安として使用され、一般にはこの値が小さいと、コンデンサの発熱が抑えられる。逆に、 $\tan\delta$  が大きいということは損失が大きいためコンデンサの発熱が大きくなるという傾向がある。

### 1. 3. 3. 7. 弾性コンプライアンス $S$ と弾性スティフネス定数 $c$

金属、セラミックス弾性変形領域においては、結晶にかかる応力とその結果、発生する歪曲線の関係は比例関係が成立し、Hook の法則 (歪量 ( $dL/L$ ) = 応力/ヤング率) にしたがうことが知られている。その比例定数は単なる数値ではなくマトリックスであり、この比例定数を表すマトリックスを弾性コンプライアンス定数  $S$  (単に弾性定数とも呼ばれる) や弾性スティフネス定数  $c$  と呼ばれる量で表現する。弾性コンプライアンス定数  $S$  は、歪を応力の関数で表す時の量を示し、“結晶の機械的な柔らかさ”を意味している。一方、弾性スティフネス定数 (単に弾性率とも呼ばれる時もある = ヤング率) は、応力を歪の関数として表すときの量を示す。立方晶の結晶においては、弾性スティフネス定数  $c$  は弾性コンプライアンス定数  $S$  の逆数の関係がある。

### 1. 3. 3. 8. 電気分極 $P$

Fig. 1. 4. に強誘電体の分極( $P$ )-電界( $E$ )ヒステリシスループを示す。電気分極 ( $P$ , polarization, 単位  $\text{C/m}^2$ ) とは、誘電体中の荷電粒子 (例:  $\text{BaTiO}_3$  なら  $\text{Ti}^{4+}$  イオン) が電界  $E$  ( $\text{V/m}$ ) の印加によって微小な距離だけ変位し、電気双極子を生じた状態を表す量であり、誘電体体積 ( $\text{m}^3$ ) 当りの双極子能率 (双極子モーメント) ( $\text{C}\cdot\text{m/m}^3 \rightarrow \text{C/m}^2$ ) と定義されている。これは単位 ( $\text{C/m}^2$ ) から分かるように、誘電体表面に現れる分極電荷の密度ともいえる。また、自発分極 ( $P_s$ , spontaneous polarization) とは、圧電性を示す結晶の一部において、電界も応力も加わらない状態で、自然に分極している時の分極量を意味する。強誘電体は、強誘電相の他にも常誘電相としての性質も合わせ持っているので、強誘電体の示す全分極  $P$  (= 実際に電圧を印加した際に観察される分極量 ( $\text{C/m}^2$ )) は、次式で表す。

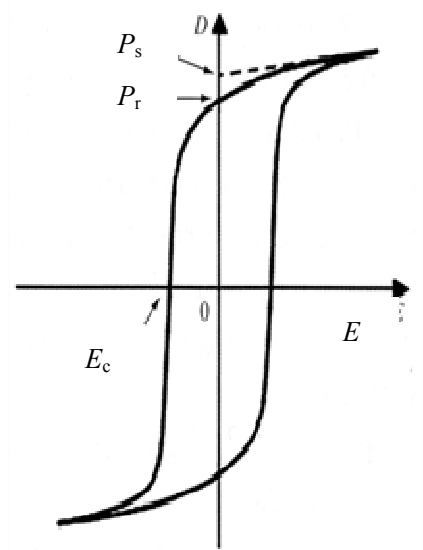


Fig. 1. 4. 分極と電界の関係

$$P = P_s + \gamma \times E_d \quad (1. 6.)$$

ここで  $P_s$  は自発分極量 ( $\text{C/m}^2$ )、 $\gamma$  は分極率 ( $\text{C/V}\cdot\text{m}$ )、 $E_d$  は強誘電体内部の電界の強さ ( $\text{V/m}$ ) である。なお、 $P_r$ ,  $E_c$  については、『1. 5. 3. 分極操作』で説明する。







### 1. 3. 3. 9. 抗電界 $E_c$

抗電界 ( $E_c$ ) とは、自発分極が反転する電界の事を指し、分極反転電界と呼ばれる時もある。当然ながら抗電界の値は、圧電体の種類、組成、温度、圧力によって様々に変化し、 $\text{PbTiO}_3$  のように抗電界が大きすぎて分極処理出来ない物や、PLZT や PMN-PT の電歪組成付近のように抗電界が小さくて、逆電界をかけるとすぐに圧電性が消滅するような材料もある。抗電界以上の電界を加えれば分極を行えるが、加えずぎると焼結体が破壊される恐れがある。

### 1. 3. 3. 10. 振動状態から得られる材料定数

1. 3. 3. 1 - 8 に、示した圧電特性は、振動モードによって表記が異なる。Table 1. 1 にそれらの一覧を示す。

Table 1.1 振動状態から得られる材料定数

焼結体回路	振動子	弾性定数	比誘電率	圧電定数	電気機械結合係数	他
 $d/t \geq 15$	円盤状振動子の径方向振動	$(S_{12}^E, S_{66}^E)$	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$		$k_r$	$\rho, (\sigma^E)$
 $l/d > 2.5$	円盤状振動子の縦振動	$S_{33}^D, S_{33}^E$		$d_{33}, g_{33}$	$k_{33}$	
 $d/t \geq 10$	円盤状振動子の厚み縦振動	$c_{33}^D, c_{33}^E, (S_{13}^E)$	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$		$k_t$	$\rho$
 $l/a \geq 4, a/t \geq 3, l > 12$	短径板状振動子の長辺方向伸び振動	$S_{11}^E$		$d_{31}, g_{31}$	$k_{31}$	
 $l > a > t, l/t > 32$	短径板状振動子の厚みすべり振動	$c_{44}^D, c_{44}^E, S_{44}^E$	$\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$	$d_{15}, g_{15}$	$k_{15}$	
 $d/t \geq 15$	円盤状振動子の非軸対称振動					$\sigma^E$

〔 なお、角形において、 $a$ : 奥行き、 $l$ : 横の長さ、 $t$ : 厚みを表し、円盤において、 $d$ : 直径、 $t$ : 厚さ、 $l$ : 高さを表す。 〕

## 1. 4. 圧電材料

圧電性の発見は、1880 年、水晶、トパーズ、トルマリンなどの結晶が応力により電気分極を生ずることを明らかにした Pierre と Jacques の Curie 兄弟によるものであった。その後様々な研究者の手を得て、1824 年には熱すると電荷を発生する鉱石を発見し、Brester がこの性質を焦電性と名付けた。圧電性を有する鉱石の最初の利用は、第 1 次世界大戦中の 1917 年に Langevin らが超音波を用いた潜水艦探知機のソナーであった。これは、薄い水晶を鉄板で挟んだ構造のトランデュースと反響を計測するハイドロホンからなり、超音波の反射時間より対象物までの距離を計測するというものであった。

圧電セラミックスとしては、第 2 次世界大戦中の 1942 年-1945 年にかけて日本、米国、旧ソ連各国でそれぞれ発見された  $\text{BaTiO}_3$  が最初である。1946 年、Howatt が積層セラミックスコンデンサを発見し、実用化への研究が進んだ。その後も、さらなる研究が続けられ 1960 年頃、旧ソ連の Smolensky が新しい複合ペロブスカイト型化合物として、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  との 3 成分系を提案した。日本では、1965 年、松下電器産業の大内 宏らが、圧電セラミックス  $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  が高い圧電特性を持つことを発見した。その後、この鉛系で精力的に多くの研究が行われた。現在、圧電セラミックスは、Fig. 1. 5. に示すセンサ、振動子、トランスデュース、アクチュエータ、超音波モータなど広範囲に応用されており、重要な電気-機械エネルギー変換素子材料である。

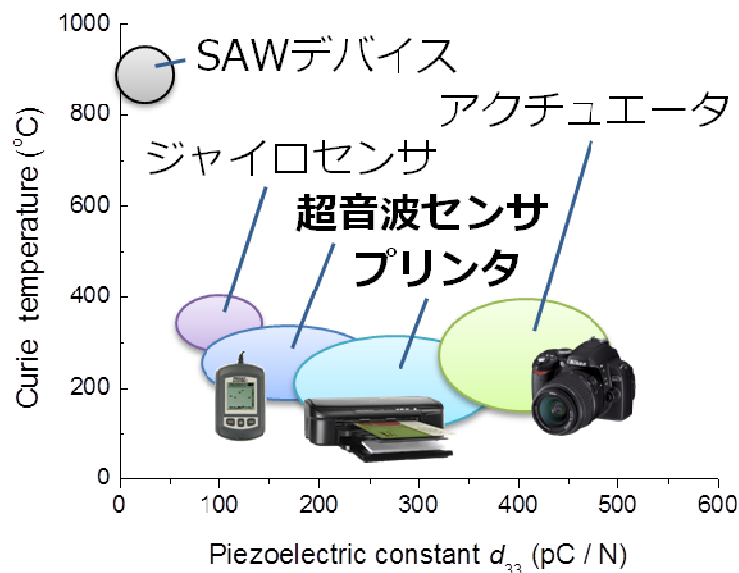


Fig. 1. 5. 圧電材料の使用温度域と圧電定数の関係

### 1. 4. 1. 鉛含有圧電材料 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ , $\text{PbTiO}_3$ )

Fig. 1.6., 1. 7.より、鉛含有圧電セラミックスは、圧電定数、電気機械結合係数、キュリー点、コストの点から優れており、現在の圧電材料の主流である。その中でも、チタン酸ジルコン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ , 以後 PZT) とチタン酸鉛 ( $\text{PbTiO}_3$ , 以後 PT) は、その特性から幅広く用いられている。

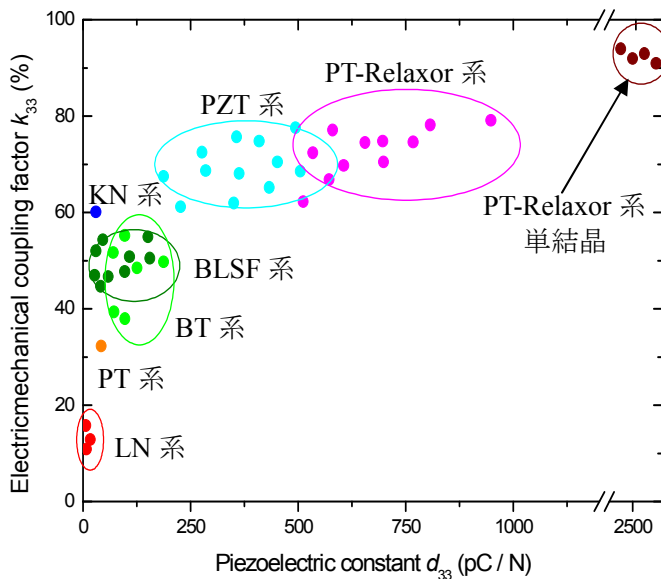


Fig. 1. 6. 圧電物質の電気機械結合係数と圧電定数の関係

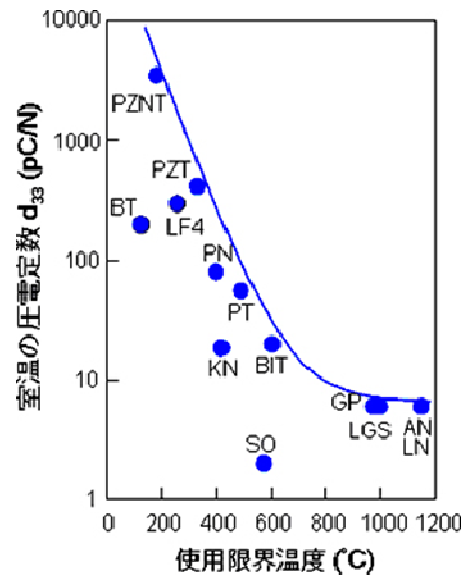


Fig. 1. 7. 圧電物質の使用温度と圧電定数の関係

$\left[ \begin{array}{l} \text{AN: AlN. BT: BaTiO}_3. \text{ BIT: Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}. \text{ GP: GaPO}_4. \text{ KN: KNbO}_3. \text{ LF4:} \\ (\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})_3. \text{ LGS: La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}. \text{ LN: LiNbO}_3. \text{ PN: PbNb}_2\text{O}_6. \text{ PT:} \\ \text{PbTiO}_3. \text{ PZNT: } 0.92\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nd}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.08\text{PbTiO}_3. \text{ PZT: Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3. \text{ SO: SiO}_2. \\ \text{BLSF: Bismuth Layer-Structured Ferroelectric} \end{array} \right]$

PZT は、菱面体晶のジルコン酸鉛 ( $\text{PbZrO}_3$ ) と正方晶を持つチタン酸鉛 ( $\text{PbTiO}_3$ ) の固溶体であり、室温中、モル比  $\text{PbZrO}_3 : \text{PbTiO}_3 = 53 : 47$  の組成で結晶相境界 (MPB) を持ち、この組成域で、圧電定数が急激に上昇する。通常、この MPB 領域は温度によって組成比が変化する。しかし、PZT は温度によらず 53 : 47 の組成で MPB 領域をもつため、温度変化に対する圧電特性の劣化が小さい。PZT は大きな変異が求められるアクチュエータのような用途から、セラミック発振子のように変位よりも共振時の機械的損失が小さいことや、温度に対する安定性が高いことが重要な用途まで、実に幅

広い用途で使用されている。

続いて、PT は正方晶性ペロブスカイトであるが、 $c/a = 1.06$  ときわめてひずみが大  
きい。このひずみのため、焼結後崩壊してしまい良好なセラミックスが得られなかつ  
た。しかし、現在、鉛 (Pb) サイトの一部をランタン (La) 等の 3 価元素で置換し、  
ひずみを緩和することで、実用化されている。PZT と比べ、キュリー点が高く、耐熱  
性に優れている利点を生かし、PT は自動車用ロックアップセンサに利用されている。  
また、圧電異方性が大きく広がり振動の圧電性が小さいため、20MHz 以上の周波数  
帯で使用する厚み縦 3 倍波モードのセラミックス発振子などに用いられてもいる。  
PT は PZT に比べ特殊な圧電セラミックスであり、用途も限られているが、厚み縦 3  
倍波モードのセラミックス発振子は種々の圧電セラミックス応用製品の中でも最大  
規模の市場を形成しており、代表的な圧電セラミックスの一つとして位置づけられて  
いる。

#### 1. 4. 2. 非鉛圧電材料

Table 1. 2. に、非鉛セラミックスの物質例とそれぞれの特徴を示す。現在、鉛フリ  
ー圧電材料として、チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) 系や、ニオブ酸 ( $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$ ) 系、  
ビスマス ( $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3$ ) 系など様々な結晶相について研究がされている。しかし、こ  
れらの非鉛圧電材料は、ある特性においては秀でているものの、すべての特性におい  
て鉛 (PZT, PT) 系セラミックスに匹敵するものはまだない。そこで、当面は、ひとつ  
の物質ですべての製品に対応する非鉛圧電材料を開発するのではなく、製品毎にその  
特性要件 (Fig. 1. 5. ) にあった非鉛圧電物質を選択し、その物質の圧電特性改善がお  
こなわれている。

Table 1.2. 非鉛セラミックスの素材例と特徴

物質	特徴
$\text{BaTiO}_3$	高 $k$ 、高 $d$ 、相転移温度の制御要
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	高 $T_c$ 、難分極処理、格子欠陥の制御要
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	高 $T_c$ 、高 $Q_m$ 、低 $k$
$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	高 $T_c$ 、高 $Q_m$ 、低 $k$
$\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	高 $T_c$ 、温度特性良好
$(\text{Bi}, \text{Na}, \text{K})\text{TiO}_3$	高 $k$ 、難分極処理
$(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$	高 $k$ 、高 $T_c$ 、難焼結性、微構造の制御要
$(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb})\text{O}_3$	高 $k$ 、高 $d$ 、微構造の制御要
$(\text{Ba}, \text{Sr})\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	高 $T_c$ 、温度特性良好

### 1. 4. 2. 1. チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ )

チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ , 以後 BT) は、1942 年の発見以来、高い比誘電率を持つことから強誘電体として積層セラミックスコンデンサなどの電子材料へ利用されてきた。圧電特性に関しては PZT の方が優れているため、あまり利用されてこなかったが、近年、鉛規制の流れと、プロセスの改良により特性が向上したために、非鉛圧電材料として再び注目が集まっている。BT の結晶構造はバリウム原子が単位格子のコーナーにあり、酸素は面中心に位置する。中心に位置する八面体配位のチタンイオンは強誘電性をもたらすための能動なイオンで、その変位により、双極子能率を生じ、原子配置が非中心的となるため、大きな自発電気分極を示す。

Fig. 1. 8. に温度に対する比誘電率変化を示す。高温から冷却する場合、BT の結晶構造は 1 つの常誘電体相と 3 つの強誘電体相をもち、その相変化境界温度において誘電率のピークをもつ。すべての相転移は原子の  $0.1 \text{ \AA}$  程度以下の移動によって生じる。点対称性は  $130^\circ\text{C}$  のキュリー点温度で立方晶系 ( $m\bar{3}m$ ) から正方晶系 ( $4mm$ ) に変化し、この時生じる[001]方向の自発分極は  $0^\circ\text{C}$  まで持続する。 $0^\circ\text{C}$  で斜方晶系 ( $mm2$ ) へ転移し、自発分極は[110]方向に変化する。さらに、冷却すると菱面体晶系 ( $3m$ ) へ相変化し、自発分極は[111]方向へ変化する。

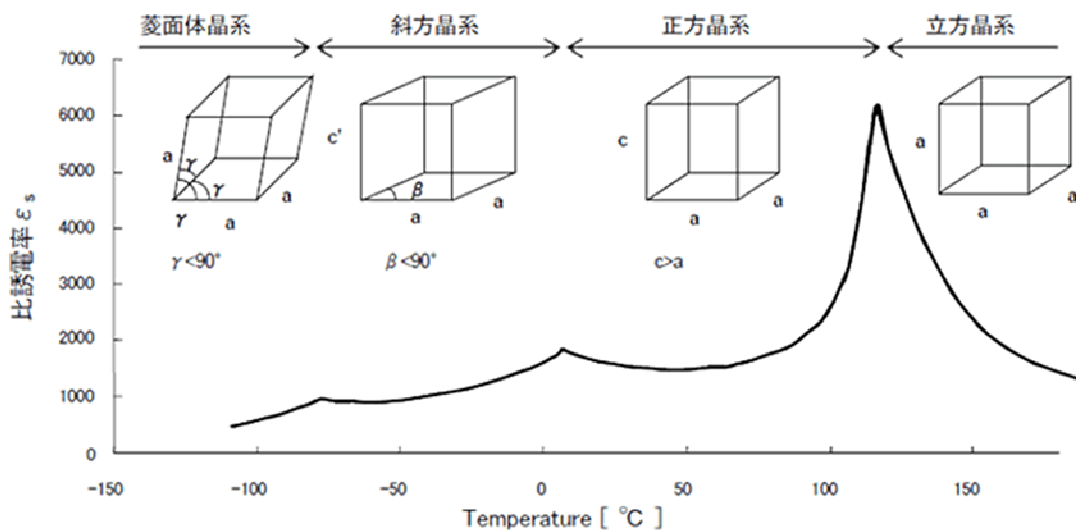


Fig. 1. 8. 温度に対する比誘電率と結晶系の関係

#### 1. 4. 2. 2. チタン酸ナトリウムビスマス ( $(\text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3$ )

チタン酸ナトリウムビスマス ( $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , 以後 NB) は、菱面体晶を持つ。この物質は残留分極やキュリー点は高いものの、焼結中のビスマス揮発による酸素欠陥の導入と、その結果生じるピン留め効果 (ドメインピンニング) によって、抗電界が大きくなり分極が困難である欠点を持つ。また、圧電特性も比較的高いものの BT と比べるとやや劣ってしまう

#### 1. 4. 2. 3. マグネシウム酸タングステン酸バリウム ( $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{W})\text{O}_3$ )

$\text{Ba}(\text{B}', \text{B}'')\text{O}_3$  ( $\text{B}' = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{B}'' = \text{Nb}, \text{W}$ ) は、高い誘電率を示す物質として期待されるが、単相における合成の報告例は少なく、固相法での合成は容易ではない<sup>[7]</sup>。マグネシウムタングステン酸バリウム ( $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ , 以後 BMW) もそのひとつである。第一原理計算より、最安定構造、自発分極 ( $P_s$ )、弾性定数 ( $S_{33}, S_{44}$ ) を見積もったところ<sup>[8]</sup>、それぞれ、正方晶 ( $P4mm$ )、 $P_s = 0.06 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $S_{33} = 4.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 、 $S_{44} = 13.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$  であった。圧電定数  $d$  は、 $d^2 = k^2 (\epsilon^T \cdot S^E)$  で定義され、 $d_{33}, d_{15}$  の  $S$  成分はそれぞれ  $S_{33}, S_{44}$  に対応する。よって、この計算結果から報告例はないものの高い圧電特性が期待される。

#### 1. 4. 2. 4. チタン酸ジルコン酸バリウムカルシウム ( $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ )

チタン酸ジルコン酸バリウムカルシウムは、菱面体晶-立方晶の結晶相境界を持つチタン酸ジルコン酸バリウム ( $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ ) と正方晶-立方晶の結晶相境界であるチタン酸バリウムカルシウム ( $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ ) の固溶体である。2相 MPB をさらに拡張し、菱面体晶-正方晶-立方晶の 3 重臨界点において圧電特性が飛躍的に向上し、 $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ - $0.5\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$  において、 $d_{33} = 620 \text{ pC}/\text{N}$  という高い圧電定数値が報告<sup>[9]</sup>されている。しかし、キュリー点が  $100^\circ\text{C}$  以下であることが欠点である。



## 1. 5. 圧電セラミック実験工程

本研究におけるセラミックスの製造・実験は、(1) 粒子合成、(2) 成型 (CIP)、(3) 焼結、(4) 加工 (切断・研磨)、(5) 電極接着、(6) 分極、(7) 圧電特性評価の 7 つの手順を踏む。本研究では、特に、(1), (3), (6) の検討を行った。(1) では、液相法を用いナノサイズ粒子や柱状・ワイヤー状等の粒子形態制御を、(3)では、成形法や温度の検討を行い焼結体密度改善と粒成長抑制を行った。また、(6)では、分極温度や電界の検討を行い分極後の位相向上を狙い、最も良く分極された結果のみ示した。

### 1. 5. 1. 粒子合成技術

本研究では、圧電体セラミックの特性改善のために、比較的均一な粒子を得ることができる溶液反応を用いることで無機酸化物粒子の形態を制御し、ナノ粒子や異方性形態を有する粒子の合成を試みた。本節では、従来の無機酸化物の合成方法について整理し、従来の研究から明らかになった知見を整理する。

#### 1. 5. 1. 1. 固相法

固相法はセラミックスを合成する際、最も頻繁に用いられ、固体原料を混合し、か焼するというシンプルな方法である。Fig. 1. 10. に固相法の概略図を示す。2種類の金属酸化物( $AO$ ,  $BO_2$ )をよく混合した後、高温 (約  $1000^\circ\text{C}$ ) でか焼して、新たな複合金属酸化物( $ABO_3$ )を得る。固相法の最大の利点はコストパフォーマンスの良さであり、工業生産に最も適する所以でもある。また、反応条件の制御が容易なことや、反応後に有害な溶媒を排出せず環境に優しいことも挙げられる。チタン酸バリウムの合成は最も有名な合成例の一つである<sup>[10-14]</sup>。このように数多い利点を持つ固相法であるが、同時にまた、いくつかの欠点も持つ。固相法は、固体内におけるイオンの拡散により進行することから、高温によるか焼を必要とし、合成された粒子の、粒子サイズの粗大化、粒子径の不均一、激しい凝集などが問題となる。この問題を低減するためには、か焼前の混合状態をより良くすることが重要であるが、混合に用いる  $Al_2O_3$  や  $ZrO_2$  などの粉碎媒体による不純物の混入がしばしば新たな問題となる。また、生成物の化学的均一性を向上することが難しく、特に、一方の原料の添加量が微量である場合、原料混合物の混合状態を良好にすることは非常に難しい。

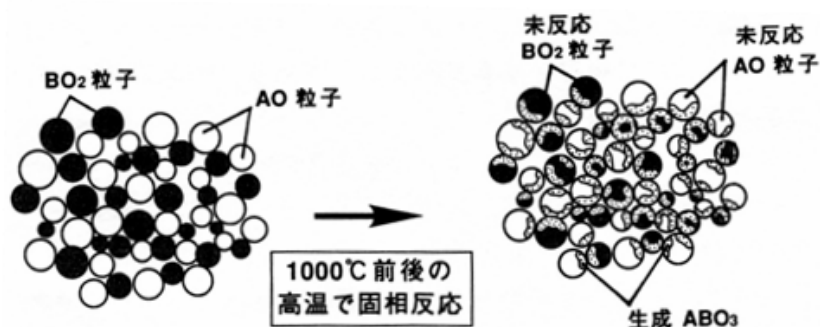
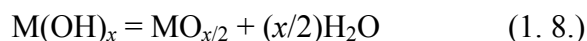
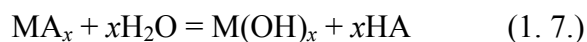


Fig. 1. 10. 固相法概略図

### 1. 5. 1. 2. 水熱法・ソルボサーマル法

溶媒に高温・高圧の水のみを用いるものを水熱法、アルコールを用いるものをアルコールサーマル法、液体アンモニアを用いるものをアンモノサーマル法などと称しており、水および非水溶媒を含む全ての高温・高圧溶媒を用いるものをソルボサーマル法という。これらの方法はしばしば単結晶の合成に用いられる。合成粒子の特性は、比較的穏やかな高温・高圧条件の溶液中における鉱物の溶解性に依存する。粒子合成は、原料金属イオンを含む溶液を封入したオートクレーブと呼ばれる圧力容器中に熱を加えることで行われる。

水熱反応において、金属塩水溶液を加熱すると平衡は水酸化物、酸化物側にシフトする。総括の反応式は以下のようになり、水熱合成反応は加水分解と脱水反応と考えることができる。水熱合成法はこの平衡のシフトを利用して酸化物、水酸化物を合成する手法である。



ここで A は  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  のようなアニオンである。

Fig. 1. 11. に反応ポテンシャル曲線と反応に与える溶媒効果について説明した概略図を示す。反応はケミカルポテンシャルの高い方から低い方へ進行する。このケミカルポテンシャルの差が反応の  $\Delta G (= -RT\ln K)$  である。また、活性化状態と反応原系のケミカルポテンシャルの差が活性化エネルギー  $\Delta G^\ddagger$  である。溶媒があるとこれらのケミカルポテンシャルは変化する。水の場合、極性分子との親和性が高く、極性分子を

安定化、すなわちケミカルポテンシャルを低下させる効果が現れる。これが溶媒効果であり、この効果の度合いは反応原系、活性化状態、生成系の分子種で異なるから、反応の $\Delta G$ 、 $\Delta G^\ddagger$ は気相中と溶媒中とでは一般に異なる。例えば $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ は、 $100^\circ\text{C}$ の水蒸気中では $\text{NaCl}$ を生成する方向に反応が進行するが、 $100^\circ\text{C}$ のお湯に $\text{NaCl}$ を入れれば $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ に解離する。水の溶媒効果により、反応が全く逆の方向に進むことになる。電氣的に中性の $\text{NaCl}$ 分子と比較して、イオンに対して水による水和安定化効果が大きいことを考えれば、この効果を理解できる。亜臨界水を利用する水熱合成法では、温度圧力操作により、反応平衡や反応速度を容易に制御することが可能である<sup>[15]</sup>。

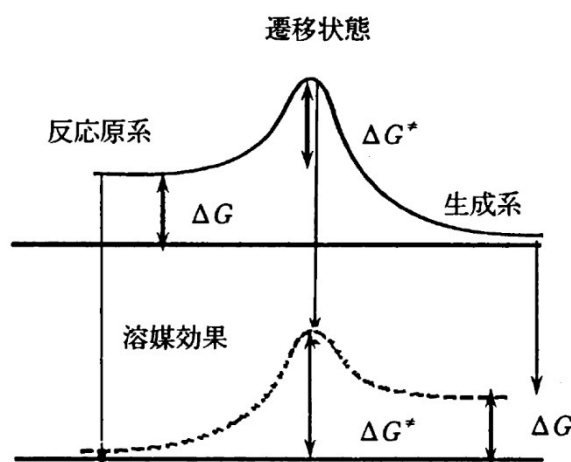


Fig. 1.11. 反応ポテンシャル曲線と溶媒効果

水は室温で 78 という大きな誘電率を示すが、これは、水が分子間で強力な水素結合を組み、大きなクラスター構造を形成するためである。温度を上げると水分子の運動が激しくなり、液相の水のクラスター構造は崩壊し、それとともに誘電率も低下する。誘電率は、相挙動、反応平衡、反応速度、溶解度などの支配因子であり、温度上昇とともに誘電率の低下した水は“水らしさ”が失われており、極性有機溶媒に近い状態となる<sup>[16]</sup>。水熱法では、室温から温度を上げるとともに水の分子運動が激しくなり、室温では溶けないような金属酸化物も比較的溶けるようになるが、さらに温度を上げ亜臨界状態に近づくにつれ、水の誘電率が減少し、溶解度の下がった粒子が析出するものと思われる。一般的に、水を溶媒とする水熱合成法より、アルコールなどを加えたソルボサーマル合成法のほうが、誘電率が低く、亜臨界あるいは超臨界状態での物質の溶解度が低いため、より微細な生成粒子が得られやすい。

水熱法の基本原理を紹介するため、Fig. 1.12. に LaMer モデルを示す。図の縦軸は

生成粒子の前駆体モノマーの直接的な濃度、横軸は時間軸を示す。モノマー濃度は時間とともに上昇し飽和溶解度を超えるが、この段階では核生成は起こらない。その後、臨界過飽和度を超えると核生成が始まる。核生成とともに、生成した核の粒子成長が起こり始め、初期に生成した核と核生成終期に生成した核とでは粒子サイズが異なることが予想できる。もし核生成期を極端に短縮すれば、均一な粒径分布をもつ粒子が合成できるはずである。核生成と粒子成長により前駆体モノマーは急速に消費されるので、溶液中のモノマー濃度は減少に転じ、やがて臨界過飽和度を下回り、粒子成長のみが起こる段階になる。核生成が瞬時に終わり、ほとんど粒子成長のみが起こるような条件であれば、粒子サイズは自然とそろうようになる。水熱反応中の粒子成長はオストワルドライプニング（微小粒子の溶解と大粒子上への再析出）により進行するため、粒子サイズは均一化しやすいが、核生成期間があまり長いと、核生成が継続的に起こるため、初期に生成した核と終期に生成した核との粒子成長時間が異なり、粒径分布の広い粒子となる<sup>[17]</sup>。

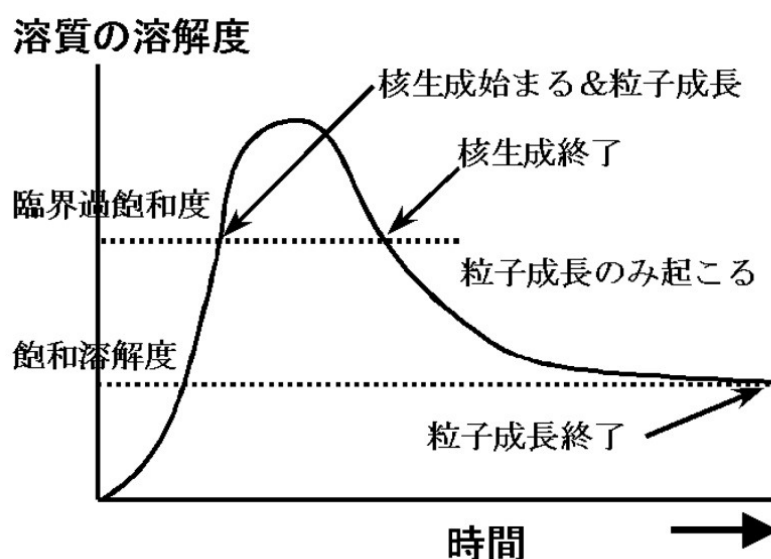


Fig. 1. 12. LaMer モデル

水熱法の利点の一つは、融点にて不安定な物質、あるいは融点付近で揮発性の高い物質の結晶を合成することが可能な点や、化学的均一性の高い物質を合成できる点、さらに、場合によっては結晶性の良い大結晶を合成することも可能な点である。逆に、欠点として、合成に必要なオートクレーブが高価でありコストパフォーマンスに問題がある点や、反応中の結晶成長の観察が難しい点などが挙げられる。

### 1. 5. 1. 3. クエン酸法（ゾル-ゲル法）

クエン酸法は、ゾル-ゲルを中間生成物に用いる固相法（研究者によっては液相法に分類）である。出発原料に金属アルコキシドを用い、そのアルコキシドの加水分解とクエン酸の錯形成によって生成物が網目構造を形成するため、従来の固相法と比べ微小域まで均一に原子を混合できる。このため複合酸化物の組成制御が容易に行える利点を持つ。また、この網目構造が、原子レベルで張り巡らされているため、熱拡散が進み、通常より低い温度で合成が可能である。さらに、添加量や反応温度によって、加水分解の速度を制御できるのも利点である。欠点は、形態制御が難しく、凝集粒子が出来やすいことである。

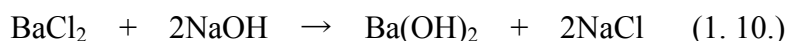
### 1. 5. 1. 4. 溶融アルカリ法

溶媒にアルカリ溶融塩を用いる液相法のひとつである。純粋な水酸化ナトリウム (NaOH) や水酸化カリウム (KOH) の融点は、それぞれ 300°C 以上の 323°C と 360°C である。しかし、mol 比 NaOH : KOH = 51.5 : 48.5 の共晶点において、融点は 165 °C となる。この共晶酸化物を 200°C 密封容器内に封入すると、水酸化物自身が 165°C 付近で溶融し溶媒として働く。また、この水酸化物は溶媒の役割だけではなく、強塩基性を示し反応温度を下げる。さらに、粘度が高く粒子成長を遅らせ凝集しづらくさせるので、有機表面修飾剤を用いなくても単結晶ナノ粒子を生成させることが出来る。また、チタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>, 以後 BT) においては、出発原料である塩化バリウム (BaCl<sub>2</sub>) の加水分解温度が上昇し、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>) の溶解温度と近温になるため、従来のソルボサーマル法で合成された BT よりも、結晶化度の高い BT を合成できる。また、式(1.9)より、反応中に生成する水により、密封状態で圧力が加わる。

以下に、本実験で考えられる化学反応式を示す。なお、KOH は NaOH と同様の反応をするものとする。溶融水酸化物中において、TiO<sub>2</sub> は NaOH (KOH) と反応し水酸化物溶融チタン酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> (K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>)) を生成する。



同時に BaCl<sub>2</sub> と NaOH (KOH) が反応し水酸化バリウム (Ba(OH)<sub>2</sub>) が生成する。



最後に、 $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  と  $\text{Ba(OH)}_2$  が反応し、 $\text{BaTiO}_3$  が生成される



ギブス自由エネルギーより、上記の3式の反応は  $-24.16 \text{ kcal/mol}$  となる。よって反応は右に進む<sup>[18]</sup>。

### 1. 5. 2. 焼結体作製

Fig. 1. 13. に焼結プロセスモデル図を示す。これより、焼結は粒子間の接触から始まり、接触面積の増大、気孔の消滅、粒成長へと進行する。もし、無限時間焼結したとすれば、粒界が消滅して1つの単結晶になり、平衡状態に近づくことが予想される。しかし、現実的に、それは不可能なので、焼結とは、平衡状態へ移行する途中を観測しているのであり、速度過程を取り扱っているといえる。この焼結における一連の過程は、表面積を減少させ、表面エネルギーを減少させることにより系の自由エネルギーが減少するプロセスである。つまり、焼結とは、融点以下で系の自由エネルギーが減少する方向の物質移動に他ならない。さらに、この物質移動の駆動力となっているのは、表面張力に起因する応力である。

現在、圧電体において工業的には、焼結と同時に電極を焼き付けている。ここで、緻密化するために高い焼結温度を必要とした場合、融点の関係から高価なパラジウム (Pd) 電極や銀-パラジウム (Ag-Pd) 合金電極を使用しなければならない。しかし、焼

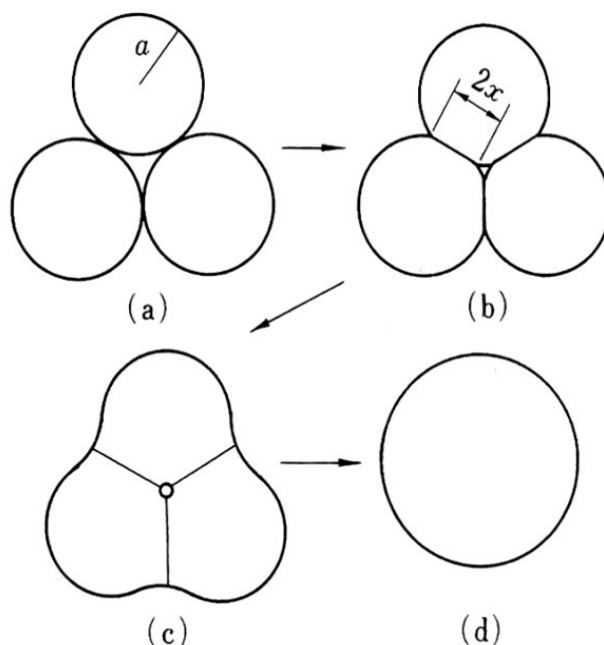


Fig. 1. 13. 焼結プロセス図

結温度を下げる事が出来れば、Ag-Pd 合金の Ag の割合を増やすことができ、また、融点の低い安価なニッケル (Ni) 電極を使用できる。よって、焼結特性を上げ、低い焼結温度で緻密化させることは、製品化において大変重要である。そのため、粒径が小さく、かつ大きな気孔を持たない粒子を合成する必要がある。また、凝集して2次粒子が粗大化した場合も、粗大粒子と同じ結果となるため、合成した粒子は単分散微粒子であることが求められる。焼結温度は低いにこしたことはないが、目安として1200°C 以下で焼結相対密度 > 95% が目標とされている。

さらに、後述する『1. 6. 2. 1. 粒子の微粒化』も含め、焼結密度が高いだけでなく、焼結体内部粒子径が数 $\mu\text{m}$  以下であることが要求される。

### 1. 5. 3. 分極操作

Fig. 1. 15. に分極操作と焼結体セラミックス中のドメイン状態のモデル図を示す。分極操作とは、電極を設けたセラミック片に直流抗電界を印加し、強誘電体に圧電活性を与えるプロセスの事をいい、ドメインは Fig. 1. 15. において (a)  $\rightarrow$  (b)  $\rightarrow$  (c) のように変化する。分極の程度目安としては、適当に分極し、イオン分極の周波数領域において、共振-反共振特性を測定し、位相の最大位相角度 (理想的には+90°) にどれだけ近くなっているかという事から判断する。分極処理をしていない強誘電体は、室温において、“方向の異なる自発分極の領域(ドメイン)がたくさん存在している”ということになる (Fig. 1. 15. (a))。Fig. 1. 14.に見られる残留分極( $P_r$ , Remanent polarization, 単位  $\text{C}/\text{m}^2$ )とは、強誘電性化合物 (又は磁器) に直流電界を加えて取り去った際に残る分極の量を意味している (Fig. 1. 15. (c))。つまり、いくら本来の自発分極 ( $P_s$ ) 量が多い化合物でも、絶縁性が悪く電界を加えられないために分極ができないものや、残留分極量 ( $P_r$ ) がゼロに近い材料は、圧電体としては使い物にならない。残留分極が小さい理由として大きく分けて2つ上げることが出来る。一つは、分極操作時にかけた電界が、抗電界以下であるため。もう一つは、絶縁性を示すはずの圧電体が、組成不均一などの理由で半導体化してしまい、電界を加えることが出来ないためである。前者の場合、かける電圧を上げればいいのだが、電界が大きすぎると焼結体が絶縁破壊し割れてしまう恐れがある。また、後者の解決法として、後述する『1. 6. 1. 2. アクセプタ添加』などが用いられる。

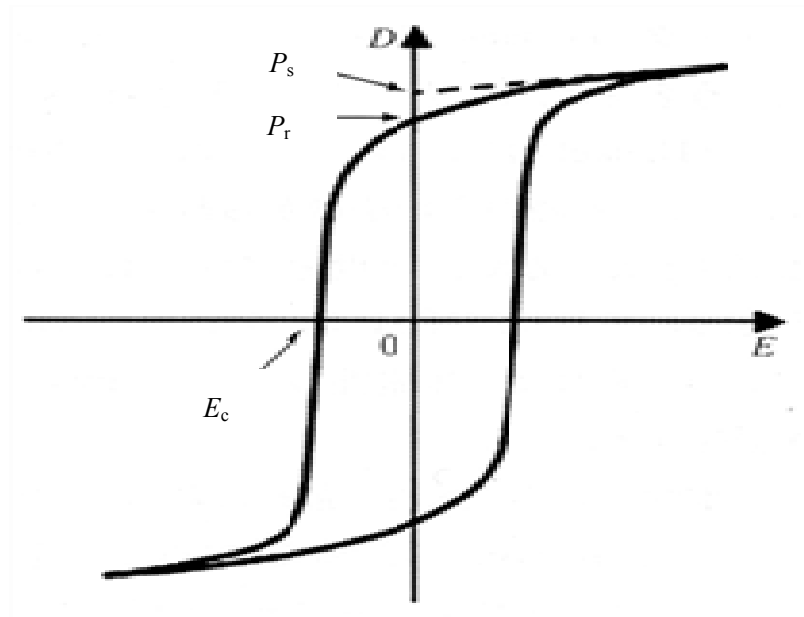


Fig. 1.14. 分極と電界の関係

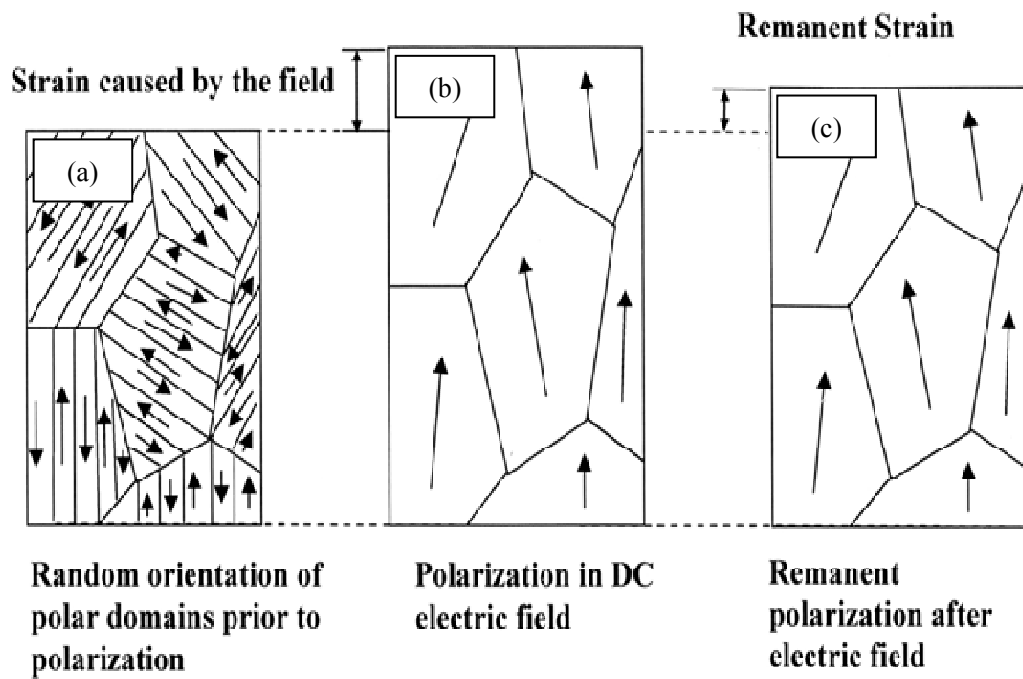


Fig. 1.15. 分極操作におけるドメイン変化  
(分極前(a)、分極中(b)、分極後(c))



## 1. 6. 圧電特性向上に関する戦略

圧電特性向上のためには、(1) 結晶格子を歪ませる、またはドメイン壁を増やすことで自発分極そのものを改善し圧電特性を向上させる方法と、(2) 焼結体の密度を増加させる、または半導体化を抑制することで、残留分極状態を改善し製品全体としての圧電特性を向上させる 2 つの方法がある。

本節では、従来の圧電セラミックスの圧電特性改善に関する戦略について整理し、従来の研究から明らかになった知見を整理する。

### 1. 6. 1. 他元素添加

#### 1. 6. 1. 1. 結晶相境界 (MPB)

Fig. 1. 16. に、チタン酸鉛 ( $\text{PbTiO}_3$ ) のジルコニウム固溶量 (結晶相変化) に対する圧電特性の関係<sup>[19]</sup>を、Fig. 1. 17. に各結晶相モデルと自発分極の関係<sup>[20]</sup>をそれぞれ示す。Fig. 1. 16. のように、正方晶と菱面体晶の相境界において圧電特性が向上することが知られている。これは Fig. 1. 17. に示すように、正方晶や菱面体晶では自発分極が 1 方向のみに向いているのに対し、各結晶相の境界では、自発分極が面内を自由に回転できる。このため、結晶相境界 MPB において圧電特性が向上する。

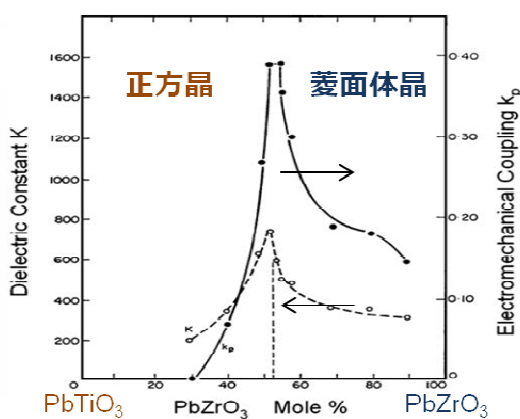


Fig. 1. 16.  $\text{PbTiO}_3$  の Zr 固溶量(結晶相)と圧電特性

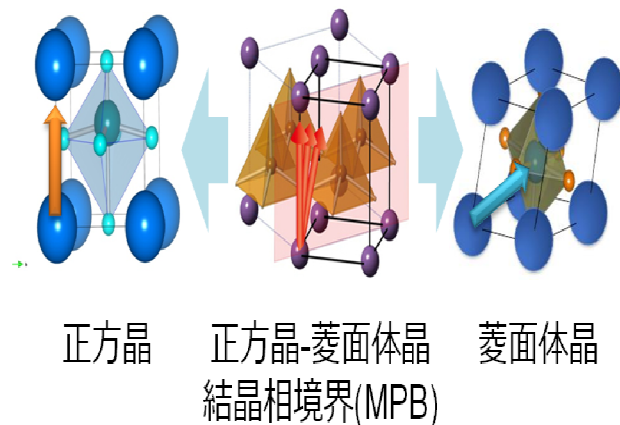
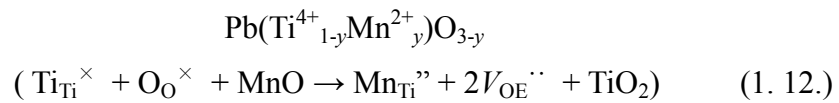


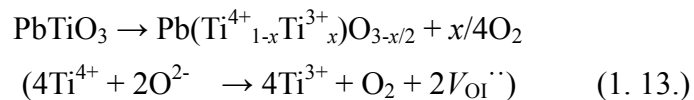
Fig. 1. 17. ペロブスカイト単位格子モデルと自発分極の関係

### 1. 6. 1. 2. アクセプタ添加

例として、チタン酸鉛 ( $\text{PbTiO}_3$ ) の場合、2 価の鉛 ( $\text{Pb}^{2+}$ ) を一部カリウム ( $\text{K}^+$ )等の 1 価アクセプタイオンや、4 価のチタン ( $\text{Ti}^{4+}$ ) を一部マンガン ( $\text{Mn}^{4+}$ ) や鉄 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 等の 3 価アクセプタイオンで置き換えることで酸素欠陥 (空孔) ( $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ ) を作る方法である。この得られた酸素空孔により、ドメインがピン止めされるためドメイン壁の移動が制限され、抗電界の増加や、機械的品質係数の増加が起こる。



さらに、チタン酸鉛などのチタンを含むペロブスカイト化合物はチタンが 4 価から一部 3 価に還元され、酸素空孔を生じる。このとき、 $\text{Ti}^{4+}$ と  $\text{Ti}^{3+}$ においてリーク電流パスを形成するため、セラミックスが半導体化してしまい、絶縁性が劣化するため分極特性が低下する。このとき、式 (1. 12.) のようにアクセプタを導入すると、酸素欠陥が出来るため、式 (1. 13.) の反応が右に進むことを阻害する。このため、半導体化が抑制され分極特性が向上する。



一方、チタン酸鉛において、4 価のチタン ( $\text{Ti}^{4+}$ ) を一部ニオブ ( $\text{Nb}^{5+}$ ) 等の 5 価ドナーイオンで置き換えることで、鉛 ( $\text{Pb}^{2+}$ ) 欠陥を作る方法がある。これにより、ドメイン壁が移動しやすくなるため、抗電界が下がり、機械的品質係数が減少する。

### 1. 6. 1. 3. 焼結助剤

単分散微粒子を使用することや焼結方法を工夫することの他に、焼結助剤を添加することで、焼結特性を向上させる方法がある。Table 1. 3. に、焼結助剤の一覧を示す。これより、助剤は、焼結温度と比べ融点が高い物質である。焼結特性向上の原理としては、焼結時に、焼結体に少量添加された助剤が、一部融解し液相場を形成する。こ

の液相場で粒成長が促されるため、焼結特性が向上する。しかし、添加量には注意が必要であり、多すぎると、その助剤自身が、特性に悪影響を及ぼす。さらに、結晶格子内に取り込まれた場合、圧電特性を変化させてしまうことがある。よって、その材料にあった焼結助剤を選択し、適量加える必要がある。当研究室では、BT に 0.3 wt.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を添加することで焼結特性の向上が得られた<sup>[21]</sup>。

Table 1.3. 焼結助剤一覧

焼結助剤	融点(°C)
LiF	870
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	720
$\text{V}_2\text{O}_5$	690
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	850
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	820
$\text{MnCO}_3$	350
$\text{ZnBi}_2\text{O}_4$	750

## 1. 6. 2. 粒子形態制御

### 1. 6. 2. 1. 微粒化

焼結前粒子を微粒化することで、熱拡散が促進され焼結特性が向上する。それだけではなく、Fig. 1. 18. に示すように、焼結体内部粒子径の減少に伴い圧電特性の向上が報告されている。<sup>[1]</sup>

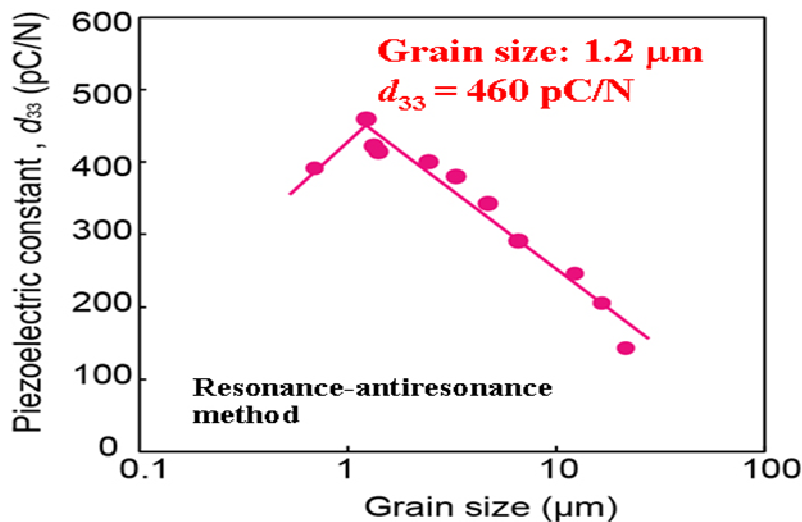
Fig. 1. 18.  $\text{BaTiO}_3$  の粒径と圧電定数  $d_{33}$  の関係

Fig. 1. 19. に粒径とドメインサイズの関係を示す。Fig. 1. 20. にドメイン壁における自発分極モデル図を示す。焼結体は粒子の集まりで有り、粒子内部には、自発分極の向きがそろった領域 (ドメイン) が多数存在する。Fig. 1. 20. より、ドメイン壁では、力が

つり合うため自発分極が自由に回転できる。これは結晶相境界 (1. 6. 1. 1. 結晶相境界 (MPB) 参照) と同様の効果を示し圧電特性が向上する。さらに、Fig. 1. 19. より、粒子径の減少に伴いこのドメインサイズは減少するため、粒径が減少すればするほど、ドメイン壁が増えるため圧電特性が向上する。

焼結体内部粒子径を小さくするためには、焼結前粒子を微粒化するのはもちろんのこと、焼結条件を工夫し、焼結中の粒子成長を抑制する必要がある。

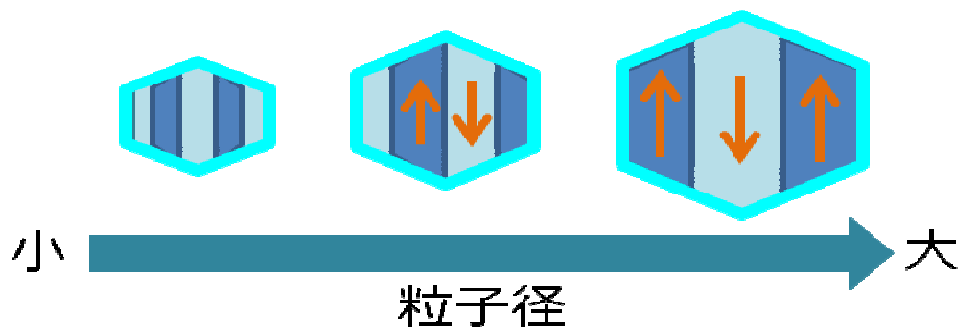


Fig. 1. 19. 粒径とグレインサイズの関係ドメイン壁における自発分極

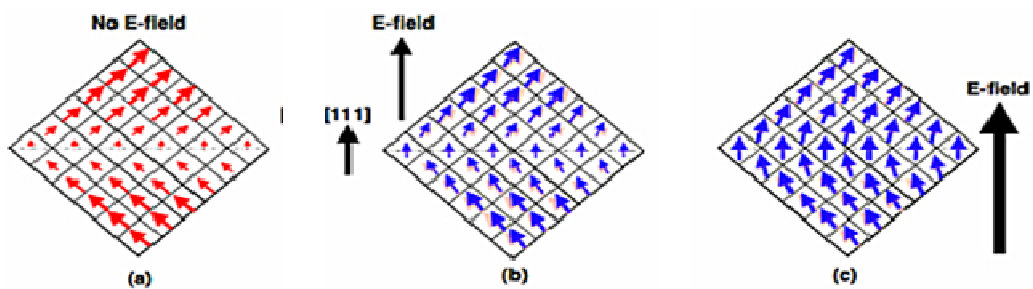


Fig. 1. 20. ドメイン壁における自発分極

### 1. 6. 2. 2. 異方性粒子形態制御（板状，柱状）

Fig. 1. 21. に、分極操作後のドメイン状態のモデル図を示す。分極操作によってドメイン方向がそろい、圧電特性が発現する (1. 5. 3. 分極操作参照)。しかし、Fig.1. 21. に示すように、不定形粒子の場合、分極操作後も分極方向にわずかなズレが生じる。しかし、板状やワイヤー状粒子を用いることで、分極操作後のドメイン方向ズレが小さくなり、圧電特性の向上が見込まれる。これまでに、板状粒子を配向させた TGG 法を用いることで、チタン酸バリウムの圧電定数  $d_{33}$  が 788 pC/N<sup>[22]</sup>を示した。

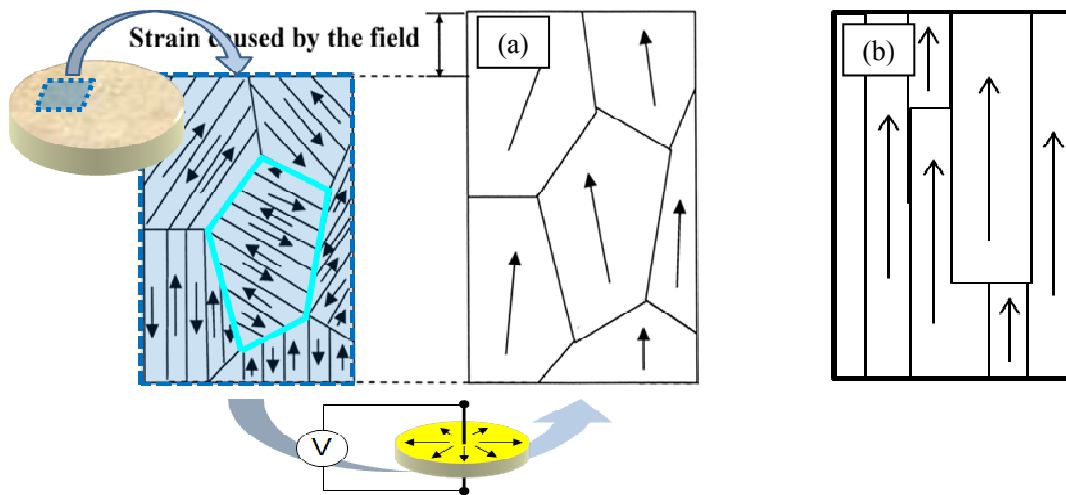


Fig. 1. 21. 分極操作後のドメインモデル図 (a) 不定形粒子, (b) 異方性粒子

## 1. 7. 評価方法

### 1. 7. 1. 形態観察・分布

実験によって得られた粒子及び焼結体破断面の形態観察には、電界放出形走査電子顕微鏡 (S-4800: 日立テクノロジーズ) と透過型電子顕微鏡 (JEOLJEM-2010: 日本電子) を用いて、粒子形状や粒子径の観察を行った。なお、焼結体破断面観察の前処理として、焼結体破壊後、焼結温度より 50°C 低い温度で 1 h のサーマルエッチングを行った。

粒度分布を動的光散乱法 (Dynamic Light Scattering = DLS) を用いて測定した。測定にはゼータサイズナノ装置 (Nano-ZS / MALVERN Ins. Co. ) を用いて、分散溶媒: 水、測定温度: 25°C、で測定し、縦軸を体積割合 (%) で評価した。

### 1. 7. 2. 結晶相同定・格子定数算出

実験によって得られた粒子および焼結体表面の結晶相同定には、卓上 X 線回折装置 (D2 PHASER: ブルカーエイエックスエス) を用いた。また、格子定数や結晶子径の算出には、 $2\theta = 10\text{--}130^\circ$ 、最大強度が 10,000 count 以上となる測定条件で X 線回折を行い、その結果を基に topas または RIETAN-FP を用いてリートベルト解析を行った。

### 1. 7. 3. 元素同定

得られた粒子及び焼結体の元素分析には、蛍光 X 線分析装置 (800HS: 島津製作所) や ICP 発光分析装置 (ARCOS EPO: SPECTRO) を用いた。ICP 分析の前処理として、焼結体を乳鉢で粉砕した後、2.0 mol/l 塩化水素 (HCl) と 3.1 wt.% 過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 混合溶液に溶解させた。

また、リチウムの元素マッピングには二次イオン質量分析装置 (TOF-SIMS 5-1010: ION-TOF) を用いた。

### 1. 7. 4. 焼結体密度測定

アルキメデス法を用いて焼結体の焼結密度  $\rho$  を求めた。Fig. 1. 21. に示す器具を用いて、大気中と水中での試料重さをそれぞれ計測し、以下に示す式により焼結体密度を

算出した。

$$\rho = \rho_1 \frac{w}{w - w'}$$

$$\left[ \begin{array}{l} \rho: \text{サンプル密度}[\text{g}/\text{cm}^3] \\ \rho_1: \text{水の密度}[\text{g}/\text{cm}^3](=0.997 \text{ g}/\text{cm}^3, 25^\circ\text{C}) \\ w: \text{サンプル質量}[\text{g}] \\ w': \text{液体中サンプル質量}[\text{g}] \end{array} \right]$$

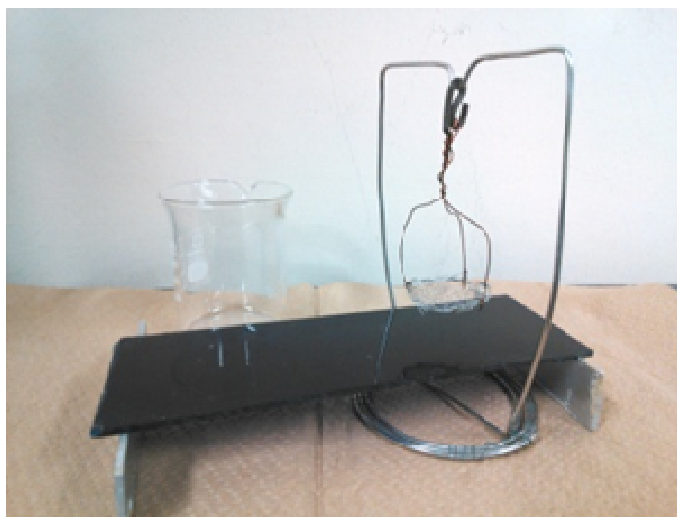


Fig. 1. 22. アルキメデス法に用いた器具

相対密度 ( $\rho_{\text{rel}}$ ) はアルキメデス法で得られた密度 ( $\rho$ ) を用いて以下の式で求めた。  
 なお、固溶体理論密度 ( $\rho_{\text{the\_固}}$ ) の正確な値がわからなかったため、固溶前の各物質理論密度を用いて相対比から求めた。

$$\rho_{\text{rel}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{the}}} \times 100$$

$$\left[ \begin{array}{l} \rho: \text{サンプル密度}[\text{g}/\text{cm}^3] \\ \rho_{\text{rel}}: \text{相対密度}[\%] \\ \rho_{\text{the}}: \text{理論密度}[\text{g}/\text{cm}^3](=6.02 \text{ g}/\text{cm}^3) \end{array} \right]$$

$$\rho_{\text{the\_固}} = \frac{(1-x)M_1 + xM_2}{(1-x)M_1/\rho_{\text{the\_1}} + xM_2/\rho_{\text{the\_2}}}$$

$$\left[ \begin{array}{l} M: \text{物質質量} [\text{g}/\text{mol}] \\ x: \text{組成比, 固溶割合} (\text{mol}/\text{mol}) \end{array} \right]$$

### 1. 7. 5. 回路作製・分極操作

Fig. 1. 23. の条件に基づき焼結体を切断・研磨することで、d 回路, 31 回路とした。その後、金電極を焼き付け、Fig. 1. 24. に示す装置によって、シリコンオイルバス中 (室温-130°C) で 1.0-4.0 kV/mm の直流電界をかけることで分極した。

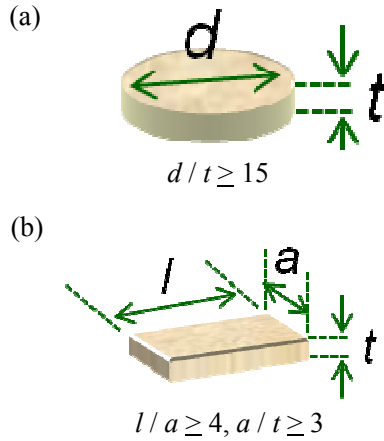


Fig. 1. 23. 回路作製用件  
(a) d 回路, (b) 31 回路

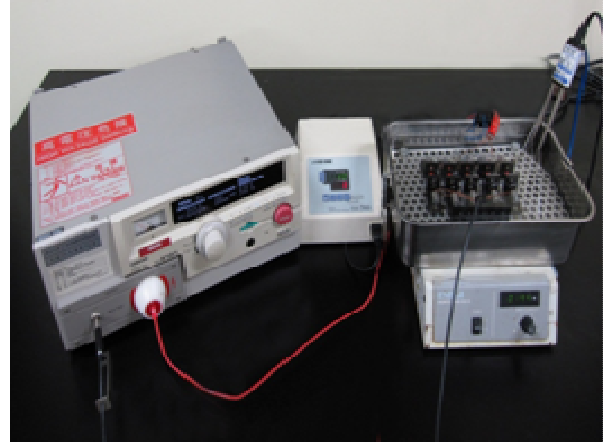


Fig. 1. 24. 分極装置 (直流電源, 温度計, シリコンオイルバス)

### 1. 7. 6. 誘電率測定

各焼結体の比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) 及び誘電損失 ( $\tan\delta$ ) をインピーダンスアナライザ (4294A: Agilent)を用いて求めた。測定周波数を 1 kHz、10 kHz、100kHz、1 MHz とし、測定温度を 25 – 400°C、等価並列容量  $C_p$  を用いて以下の式で  $\epsilon_r$  を算出した。

$$\epsilon_r = t_a \frac{C_p}{S \cdot \epsilon_0}$$

$$\left[ \begin{array}{l} \epsilon_r : \text{比誘電率}[-] \\ t_a : \text{試料厚さ}[\text{m}] \\ C_p : \text{等価並列容量}[\text{F}] \\ S : \text{表面積}[\text{m}^2] \\ \epsilon_0 : \text{真空誘電率}[\text{F/m}](= 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}) \end{array} \right]$$



### 1. 7. 7. 圧電測定

圧電定数  $d_{33}$  を、 $d_{33}$  メータ (ZJ-3BN / IACAS Co.) を用いて測定した。また、日本電子材料工業界標準規格(EMAS-6100)にのっとり、円板状振動子の径方向振動に由来する圧電特性 ( $k_r$ 、 $S_{11}^E$ 、 $Q_m$ 、 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ ) は、インピーダンスアナライザ (4294A: Agilent) の振動子等価回路を Fig. 1. 25. とし、共振-反共振カーブ (Fig. 1. 26.) より得られた値 ( $f_r$ 、 $f_p$ 、 $f_s$ 、 $C_1$ 、 $R_1$ ) を以下の式に代入することによって、それぞれの圧電特性 ( $k_r$ 、 $S_{11}^E$ 、 $Q_m$ 、 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ ) を算出した。

$$f_s = \frac{\phi_1}{2\pi r} \cdot \frac{1}{\sqrt{\rho S_{11}^E (1 - \sigma^E)^2}}$$

$$\frac{k_r^2}{1 - k_r^2} = \frac{(1 - \sigma^E) J_1 \left\{ \phi_1 \left( 1 + \frac{\Delta f}{f_s} \right) \right\} - \phi_1 \left( 1 + \frac{\Delta f}{f_s} \right) J_0 \left\{ \phi_1 \left( 1 + \frac{\Delta f}{f_s} \right) \right\}}{(1 + \sigma^E) J_1 \left\{ \phi_1 \left( 1 + \frac{\Delta f}{f_s} \right) \right\}}$$

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_r C_1 R_1} \quad (\Delta f = f_p - f_s)$$

$$\left[ d_{33} = k_{33} \sqrt{\epsilon_{33}^T \cdot S_{33}^E} \right]$$

$r$ :  $d/2$ 、焼結体半径、 $k_r$ : 電気機械結合定数(-)、 $\sigma^E$ : ポアソン比 (= 0.3)、 $\phi$ :  $\sigma^E$  から算出される定数 (= 2.0489)、 $f_r$ : 共振周波数(Hz)、 $f_p$ : 並列共振周波数(Hz)、 $f_s$ : 直列共振周波数(Hz)、 $Q_m$ : 機械的品質係数(-)、 $C_1$ : 等価回路の直列容量(F)、 $R_1$ : 等価回路の直列抵抗( $\Omega$ )、 $J_1$ 、 $J_2$ : 第1種ベッセル関数

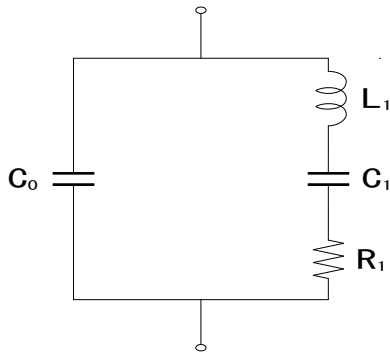


Fig. 1. 25. インピーダンスアナライザの等価回路図

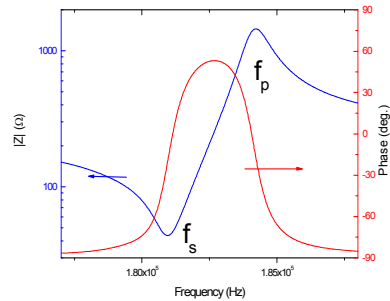


Fig. 1. 26. 共振-反共振カーブ

## 1. 8. 本研究における目的および本論文の構成

本論文は、非鉛圧電材料の研究・開発をある特定の領域に限定せず、粒子の形態制御から、焼結体の作製、分極、圧電特性評価まで広範囲にわたり総合的に行ったものである。本研究では以下の点を目的とした。まず、既報の非鉛圧電材料に関して、溶液法により 100 nm 以下の微粒子を合成し、焼結特性を改善する。次に、他元素を添加することで半導体化の抑制や焼結特性のさらなる改善を行う。これらの改善により、分極操作後の位相を向上させることで、圧電特性の改善を狙った。また、これまでに報告例のない無機材料を固溶した非鉛圧電新規固溶体を作製し、結晶相境界において圧電特性の改善を狙った。さらに、異方性粒子をうまく配向させることで圧電特性が向上する知見を応用し、得られたワイヤー状粒子を溶液中での沈降を利用し、配列させることで圧電特性の向上を目的とした。

以下各章を概説する。

第2章では、従来、チタン酸バリウム粉末に炭酸リチウム粉末を添加し焼結していたが、水熱合成の反応溶液に炭酸リチウムを添加しリチウムドーブチタン酸バリウム粒子を水熱合成した。これにより、焼結時に助剤を加えなくても高い焼結特性が得られた。さらに、存在場所の特定が難しかったリチウムの存在場所について検討し、大部分のリチウムが粒界に一部がバリウムサイトに存在することで、分極特性が改善され、キュリー点を維持したまま圧電定数を改善できるという重要な知見が得られた。

第3章では、第2章のリチウムドーブチタン酸バリウムのさらなる圧電特性改善のためカルシウムとマンガンと同時に固溶させた粒子を合成した。通常、複数の他元素添加した場合、圧電特性が急激に劣化してしまうが、最適な固溶量を見つけ出し、圧電定数をほとんど減少させず、他の圧電特性を向上させることに成功した。また、カルシウムをドーブすることで温度に対する誘電率変化を抑制できる知見が得られた。さらに、マンガンをチタンサイトに固溶することで、焼結特性が向上するという知見も得られた。

第4章では、これまでに固相法での合成例がほとんどないマグネシウム酸タンゲステン酸バリウム (BMW) をチタン酸ナトリウムビスマスに固溶した新規固溶体の単相合成に成功した。BMW を 5at. %程度固溶することで、菱面体晶と正方晶の結晶相境界が得られるという知見が得られ、その組成において圧電特性の向上に成功した。また、得られたワイヤー状粒子を溶液中での沈降を利用し配列させることで、さらに、圧電特性を改善させることに成功した。

第5章では、三重臨界点を利用したチタン酸ジルコン酸バリウムカルシウムが高い圧電特性を得られるという知見を応用し、粒子径を微粒化することでさらなる圧電特性向上を期待した。溶融アルカリ法を用いることで、微粒子の合成に成功し、アンドープチタン酸バリウムの焼結特性向上に成功した。しかし、ジルコニウムやカルシウム固溶により焼結特性は劣化し、粒子も急激に成長したため、期待した圧電特性改善には至らなかった。

第6章では、本論文の結果を総括した。

## 参考文献

- [1] 日本 AEM 学会編, 無縁圧電セラミックス・デバイス, 養賢堂 (2008)
- [2] 塩寄 忠 監修, 圧電材料の基礎と最新応用, シーエムシー出版(株) (2008)
- [3] 守吉 祐介等, セラミックスの焼結, 内田老鶴圃 (1995)
- [4] ナノマテリアル工学大系第 1 巻ニューセラミックスガラス, フジテクノガラス
- [5] 圧電セラミック振動子電気的試験 (EMAS-6100), 日本電子材料工業界標準規格
- [6] 高い圧電性を示す複合窒化物圧電体薄膜を作製, 産総研 プレス・リリース (2008 年 11 月 21 日発表)
- [7] Y. Oshima et al., *Key Engineering Materials*, **445**, 59 (2010).
- [8] B. E. Daniel et al., *J. Solid State Chem.*, **184**, 2293 (2011).
- [9] W. Liu et al., *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 257602 (2009)
- [10] A.Y. Fassai, et al., *Sensors and Actuators A*, **135**, 598(2007).
- [11] E. Brzozowski, M. S. Castro, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, 2347(2000).
- [12] T. Kozawa, A. Onda, K. Yanagisawa, *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 3259(2009).
- [13] K. Kobayashi, T. Suzuki, Y. Mizuno, *Appl. Phys. Express*, **1**, 041602(2008).
- [14] T. Bongkarn, W. Khiawwangthong, *Adv. Mater. Res.* **57**, 181(2008).
- [15] 阿尻雅文, 新材料シリーズ 超臨界流体とナノテクノロジー シーエムシー出版
- [16] 村松淳司, 「機能性ナノ粒子の液相合成」
- [17] 村松淳司, ITO ナノ粒子の新展開 「化学」2012 年(67 巻)10 月号化学レビュー
- [18] H. Liu et al., *Nano. Lett.*, **6**(7), 1575 (2006)
- [19] Shujun Zhang et. al., *J Electroceram*, **19**, 251 (2007)
- [20] Kengo et al., *Angew. Chem. Int. Ed*, **51**, 7977 (2012)
- [21] 高畠 康太(A7GM1317), 平成 20 年度東北大学大学院修士論文 (2009)
- [22] S. Wada et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 10B (2007)



## 第2章 BaTiO<sub>3</sub>のLi固溶サイトと焼結・圧電特性の影響

### 2. 1. 緒言

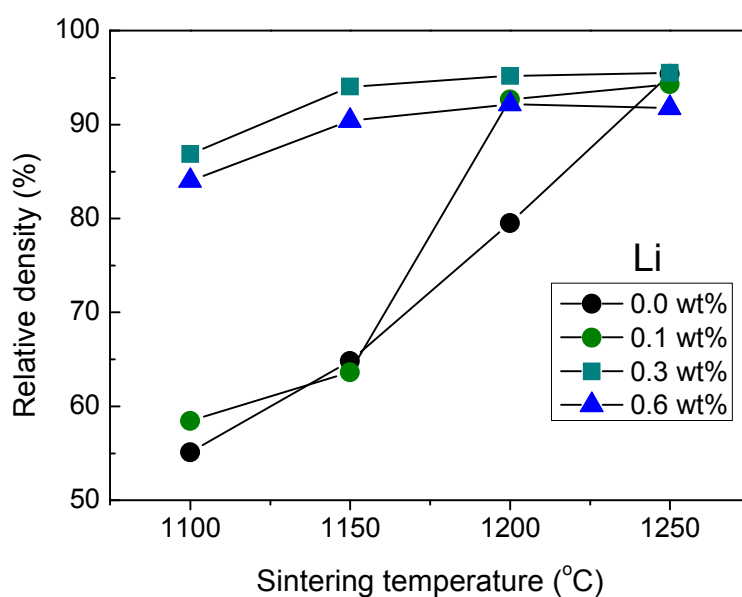
非鉛圧電材料のひとつであるチタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>) は圧電セラミックスとして、第二次世界大戦中に発見されたものの、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) が発見・実用化されてからは、現在までの 60 年間、主に強誘電材料として積層セラミックスコンデンサに使用されてきた。最近、鉛撤廃の流れを受け、再度チタン酸バリウムの圧電性に注目が集まっている。Table. 2. 1. にチタン酸バリウムの一般特性を示す。これより、チタン酸バリウムはペロブスカイト構造・正方晶を持ち TiO<sub>6</sub> 八面体の Ti<sup>4+</sup> が中心からずれているため自発分極を生じる。また、残留分極や比誘電率が高いため、圧電定数や電気機械結合係数が高い特徴を有するが、キュリー点 (120°C 程度) が低い欠点を持つ。また、キュリー点だけではなく圧電特性においても、PZT と比較するとまだまだ不十分で有り、実用化のためにはさらなる特性改善が要求される。

これまでに、当研究室では、焼結時にチタン酸バリウムの他に、焼結助剤として炭酸リチウム (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) を添加し、その添加量と特性の関係を調査した。Fig. 2. 1. <sup>[2]</sup> に、炭酸リチウム添加量の異なる BaTiO<sub>3</sub> の焼結温度に対する焼結体密度の関係を示す。これより、炭酸リチウム 0.3 wt.% 添加したサンプルにおいて、焼結温度 1150°C で相

対密度 95%が得られた。さらに、このとき同時に圧電特性も向上したが、その原因がLi由来によるものか、焼結密度向上に由来するものかは明らかにされていない。

Table 2. 1. チタン酸バリウム的一般特性<sup>[1]</sup>

BaTiO <sub>3</sub> 式量	233.2
結晶構造・結晶相	ペロブスカイト構造・正方晶 ( $P4mm$ )
格子定数	$a = b = 3.994 \text{ \AA}$ , $c = 4.033 \text{ \AA}$ , $c/a = 1.010$
残留分極 $P_r$	$26 \text{ \mu C/cm}^2$
比誘電率 $\epsilon_r$	1,700
誘電損失 $\tan \delta$	0.01
圧電定数 $d_{33}$	190 pC/N
電気機械結合係数 $k_p$	36%
キュリー点 $T_c$	115°C

Fig. 2. 1. 各 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加量における焼結温度に対する焼結体密度の関係

そこで、本研究では、従来の焼結時ではなく、チタン酸バリウム粒子の合成時に炭酸リチウムを加えた。これにより、焼結時の助剤添加の手間を省くだけでなく、ソルボサーマル法を用いることで局所域においてもリチウムの均一分散を促し、焼結・圧電特性改善を狙った。さらに、本章ではリチウムの固溶サイトや固溶量を変え、粒子の合成と焼結体の作製を行い、各特性について検討を行った結果、これまで軽元素であるため明らかにされていなかったリチウムの存在場所や、焼結特性・圧電特性の改善について興味深い知見を得ることが出来た。本章ではそれらの結果について述べる。

## 2. 2. BaTiO<sub>3</sub> 粉末特性に対するLiの固溶サイトの影響

リチウムは軽元素であるため原子散乱因子 $f$ が小さい。そのため、無機酸化物材料の計測でよく用いられているX線由来の解析(XRD, EDX等)でリチウムを測定することは難しい。これまでに、ABO<sub>3</sub>を一般式に持つペロブスカイト構造にLiを添加した場合、Liの存在場所は、AサイトやBサイト、粒界、さらには焼結中に揮発した等の報告例<sup>[3, 4]</sup>があるが、具体的な証拠は乏しく、推測によるものであった。そこで、本節では、(Ba<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)TiO<sub>3-x/2</sub> (Ba サイト固溶)、Ba(Ti<sub>1-y</sub>Li<sub>y</sub>)O<sub>3-3y/2</sub> (Ti サイト固溶)、 $z$ Li-BaTiO<sub>3</sub> (粒界)の3種類の仕込み組成でリチウム固溶チタン酸バリウムを合成し、それぞれの特性を調査すると共に、Liの存在場所の特定を試みた。

### 2. 2. 1. 実験方法

#### 2. 2. 1. 1. 試薬

本節で使用した試薬を以下に示す。

- Ba(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O (特級) / 関東化学(株) (98.0%)
- Ti(iPrO)<sub>4</sub> / 関東化学(株) (97.0%)
- Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (鹿特級) / 関東化学(株) (99.0%)
- NH<sub>3</sub> aq. (特級) / 関東化学(株) (15.8 mol/L)
- i-PrOH (特級) / 関東化学(株) (99.7%)
- BaTiO<sub>3</sub> (BT-05) / 堺化学工業(株)



## 2. 2. 1. 2. 装置

本節で使用した装置を以下に示す。

- 電子天秤(GR300) / AND Co.
- 回転溶解反応機(RDV-TM2) / 三愛化学(株)
- 遠心分離器(H-1500DR) / コクサン(株)
- 真空乾燥装置(AVO-310) / アズワン(株)
- 電気炉(YF-120-SP) / ヤマダデンキ(株)

## 2. 2. 1. 3. 粒子合成（ソルボサーマル法）

((Ba<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)TiO<sub>3-x/2</sub> (Ba サイト固溶)、Ba(Ti<sub>1-y</sub>Li<sub>y</sub>)O<sub>3-3y/2</sub> (Ti サイト固溶)、*z*Li-BaTiO<sub>3</sub> (粒界)) (*x, y, z* = 0.00, 0.01, 0.03) の仕込み組成で試薬濃度を調整し、固溶サイトの異なるリチウムドーパチタン酸バリウムをソルボサーマル法で合成した。さらに、比較のため Ba 欠陥チタン酸バリウム (Ba<sub>1-x</sub>TiO<sub>3-x</sub>) と Ti 欠陥チタン酸バリウム (BaTi<sub>1-y</sub>O<sub>3-2y</sub>) を同様の方法で合成し、さらに市販品 BaTiO<sub>3</sub> (BT-05) を用意した。Fig. 2. 2. に実験フローチャートを、Fig. 2. 3. に反応装置概略図を、Table 2. 2. に出発原料仕込量一覧をそれぞれ示す。

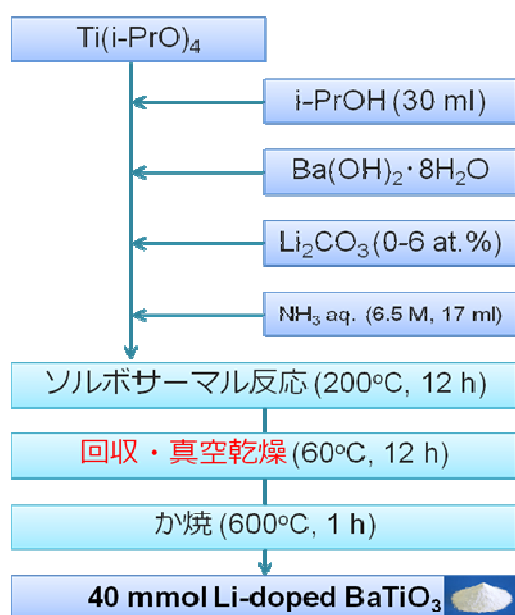


Fig. 2. 2. Li ドープ BaTiO<sub>3</sub> 実験フローチャート

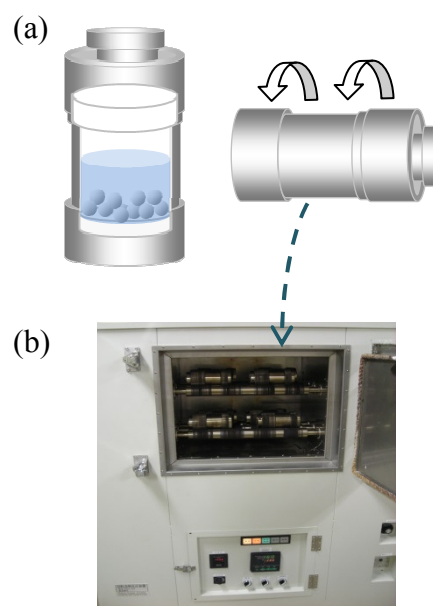


Fig. 2. 3. 反応装置概略図

(a) オートクレーブ, (b) 回転溶解反応機

Table 2. 2. 出発原料の仕込量一覧

Full name	Abbreviated name	Ba(OH) <sub>2</sub> ・8H <sub>2</sub> O		Ti(i-PrO) <sub>4</sub>		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		NH <sub>3</sub> aq.		H <sub>2</sub> O	i-PrOH
		mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	volume. / [ml]	[mol/L]	volume. / [ml]	volume. / [ml]
BaTiO <sub>3</sub>	BT	12.618	40.00	11.369	40.00	0	0	7.0	15.8	10.0	30.0
(Ba <sub>0.99</sub> Li <sub>0.01</sub> )TiO <sub>3-0.005</sub>	BLT0.01	12.492	39.60			0.015	0.20				
(Ba <sub>0.97</sub> Li <sub>0.03</sub> )TiO <sub>3-0.015</sub>	BLT0.03	12.240	38.80			0.044	0.60				
Ba <sub>0.99</sub> TiO <sub>3-0.01</sub>	B0.99	12.492	39.60			0	0				
Ba <sub>0.97</sub> TiO <sub>3-0.03</sub>	B0.97	12.240	38.80			0	0				
Ba(Ti <sub>0.99</sub> Li <sub>0.01</sub> )O <sub>3-0.015</sub>	BTL0.01	12.618	40.00	11.255	39.60	0.015	0.20				
Ba(Ti <sub>0.97</sub> Li <sub>0.03</sub> )O <sub>3-0.045</sub>	BTL0.03			11.028	38.80	0.044	0.60				
BaTi <sub>0.99</sub> O <sub>3-0.02</sub>	T0.99			11.255	39.60	0	0				
BaTi <sub>0.97</sub> O <sub>3-0.06</sub>	T0.97			11.028	38.80	0	0				
BaTiO <sub>3+0.01</sub> Li	BT_L0.01			11.369	40.00	0.015	0.20				
BaTiO <sub>3+0.03</sub> Li	BT_L0.03			11.369	40.00	0.044	0.60				

100 ml テフロン容器に、10 個のテフロンボール(直径: 7/16 インチ)を入れた。その後、Table 2. 2. に示す仕込み量で Ti(i-PrO)<sub>4</sub>、i-PrOH、Ba(OH)<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> aq.をこの順番でそれぞれ加え、密封し、回転溶解反応装置 (Fig. 2. 3. 参照) を用いて 100 rpm、200 °C、12 h 反応させた。加えた Li をすべて回収するため、反応後、洗浄を行わず、真空エバポレーターで溶媒を蒸発させた後、真空乾燥機で 60°C、1 晩乾燥させた。最後に、600°C、1 h のか焼を行いリチウムドープチタン酸バリウム ((Ba<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)TiO<sub>3-x/2</sub> (Ba サイト固溶)、Ba(Ti<sub>1-y</sub>Li<sub>y</sub>)O<sub>3-3y/2</sub> (Ti サイト固溶)、zLi-BaTiO<sub>3</sub> (粒界)) を得た。

## 2. 2. 2. 結果及び考察

Fig. 2. 4. - 2. 8. に、得られた粒子の粉末 X 線回折測定結果を、Fig. 2. 9. に、これらの結果に、RIETAN-FP を用いてリートベルト解析 (S. G.: *Pm-3m* 立方晶) を行い、算出した格子定数変化の結果をそれぞれ示す。これより、各サイトにリチウムを固溶したサンプル ( $x, y, z \leq 0.03$ ) や欠陥を作ったサンプル ( $x, y, z \leq 0.03$ ) すべてにおいて、不純物相は見られず、ペロブスカイト構造をもつチタン酸バリウムの単一相であった。本実験においては、反応後、容器内の溶液をすべて乾燥させサンプルを全量回収したため、リチウムが洗浄等の理由で系外に排出されることはない。よって、リチウムは BaTiO<sub>3</sub> 格子内に固溶している、もしくは、アモルファス状態で粒界内に存在しているものとする。さらに、 $2\theta \approx 45^\circ$  のピークを確認すると、すべてのサンプルにおいて 002 と 200 を示すピーク分離は見られなかった。しかし、他のピークと比べの 002/200 ピークの半値幅は大きく、また、002 ピークを示すショルダーが確認された。これよ

り本ソルボサーマル法で合成された粒子は、固相等で合成されたチタン酸バリウム粒子と比べ正方晶性 ( $c/a$ ) が小さく、結晶系は立方晶 (厳密には正方晶) に近いと考える。この原因は、粒子がナノサイズであることで立方晶系を持つ表面層の割合が増加したことによるサイズ効果<sup>[5]</sup>と、液相反応中に O サイトに水酸化物イオン (OH<sup>-</sup>) を取り込んだため格子に歪みが生じたことが原因であると考え<sup>[6]</sup>。

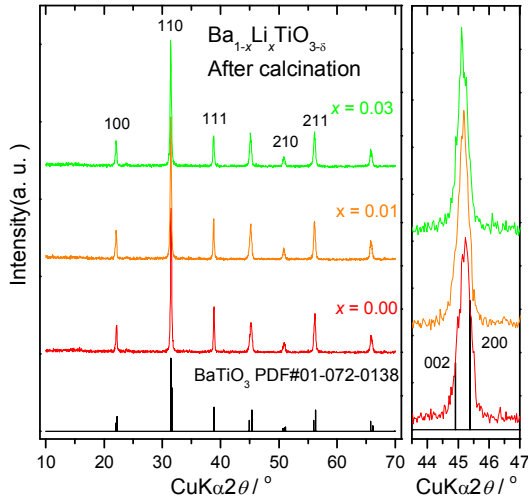


Fig. 2. 4. (Ba<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)TiO<sub>3-x/2</sub> (Ba サイト固溶)粉末の XRD 測定結果

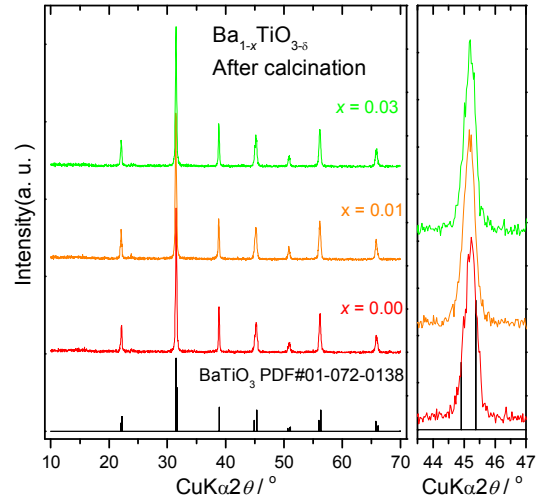


Fig. 2. 5. Ba<sub>1-x</sub>TiO<sub>3-x</sub> (Ba 欠陥) 粉末の XRD 測定結果

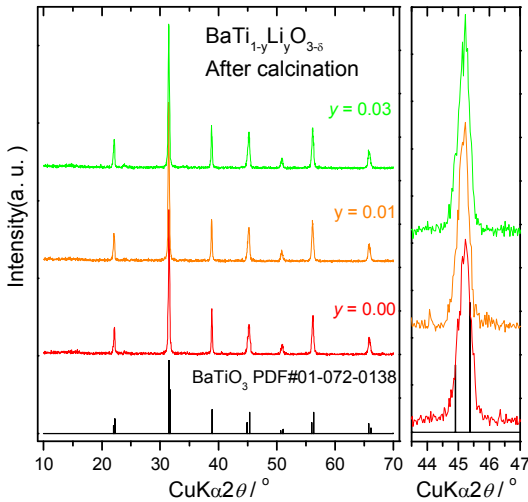


Fig. 2. 6. Ba(Ti<sub>1-y</sub>Li<sub>y</sub>)O<sub>3-3y/2</sub> (Ti サイト固溶) 粉末の XRD 測定結果

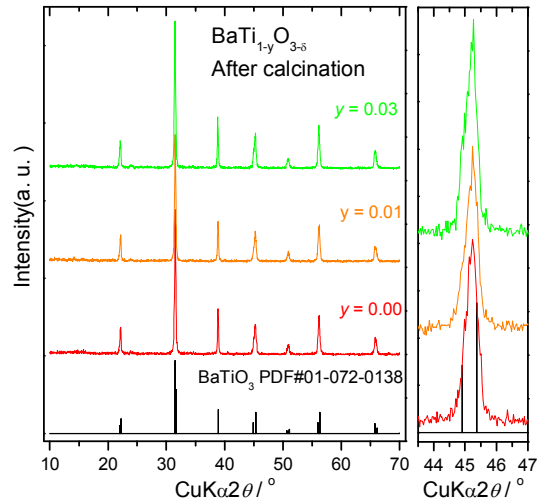


Fig. 2. 7. BaTi<sub>1-y</sub>O<sub>3-2y</sub> (Ti 欠陥) 粉末の XRD 測定結果

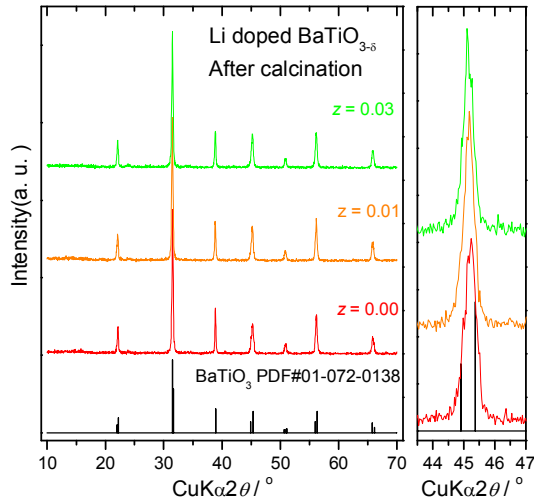


Fig. 2. 8.  $z\text{Li-BaTiO}_3$  (粒界) 粉末の XRD 測定結果

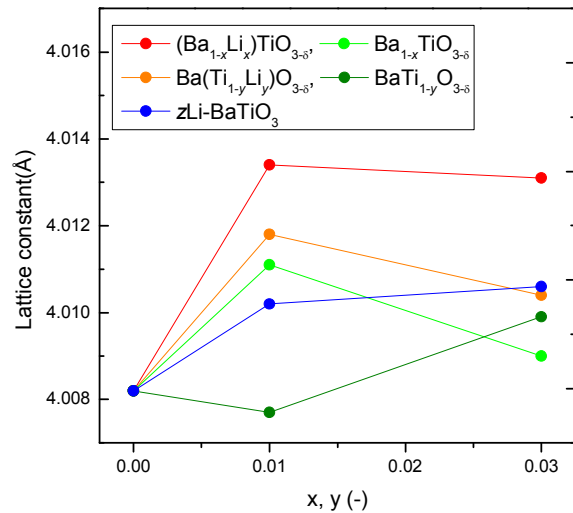


Fig. 2. 9. 各サンプルにおける Li 添加量に対する格子定数変化の関係

Fig. 2. 9. の格子定数変化より、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x)\text{TiO}_{3-x/2}$ 、 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Li}_y)\text{O}_{3-3y/2}$ 、 $\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$  では、1at.% Li 添加により格子定数が増加し、3 at.%で減少した。 $z\text{Li-BaTiO}_3$  は常に増加傾向を示し、 $\text{BaTi}_{1-y}\text{O}_{3-2y}$  は減少したのち増加した。Table 2. 3. に各元素のイオン半径を示す。これより、従来通りベガード則に従うのであれば、格子定数 (体積) の減少は  $\text{Ba}^{2+}$  サイトに  $\text{Li}^+$  が固溶されることを意味し、格子定数の増加は  $\text{Ti}^{4+}$  サイトに  $\text{Li}^+$  が固溶されることを意味する。しかし、今回の場合においては、 $\text{Li}^+$  がどちらのサイト ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) に固溶されても電荷が異なっているため、全体として電荷バランスをとる必要がある。具体的には、(1) 酸素欠陥の生成もしくは (2)  $\text{O}^{2-}$  サイトに  $\text{OH}^-$  がドーピング等が起こることを予想出来る。酸素欠陥の生成は格子定数を減少させる報告 ( $-2.49 \text{ \AA}^3$ )<sup>[7, 8]</sup>とクーロン力を弱めるため格子定数が増加するという 2 種類の異なる報告がなされており、 $\text{OH}^-$  ドーピングは格子定数を減少させる。これよりこの格子定数変化からだけでは、 $\text{Li}^+$  の固溶サイトを特定できない。Fig. 2. 9. の増加し減少、または減少し増加する結果からも、単純なひとつの要因によって格子定数が変化しているとは考えられない。しかし、バリウム/チタン比 ( $\text{Ba}/\text{Ti}$ ) を変えず単純にリチウムを添加した  $z\text{Li-BaTiO}_3$  (粒界) においても格子定数が変化していることから、一部の Li は結晶格子内に固溶しているものとする。さらに、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x)\text{TiO}_{3-x/2}$  や  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Li}_y)\text{O}_{3-3y/2}$  が、 $\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$  ( $\text{Ba}$  欠陥) と同様の傾向を示していることから、リチウムの  $\text{Ba}$  サイト固溶を示唆する。

Table 2. 3. 各元素のイオン半径一覧

配位数	12		6				
元素名	Ba <sup>2+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Ti <sup>3+</sup>	Li <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>
イオン半径 (Å)	1.61	1.18	0.61	0.67	0.76	1.40	1.30

Fig. 2. 10. に、得られたサンプルの TEM 写真を示す。これより、本ソルボサーマル法で合成した粒子は、リチウム添加量、固溶サイトによらず粒径 50-100 nm の微粒子であった。さらに、同じ水熱法で合成した市販品と比べても粒径は小さく、分散性も良好であった。これよりどの固溶サイトであってもリチウム添加 (< 3 at.%) は粒子成長に影響を及ぼさないことが示された。

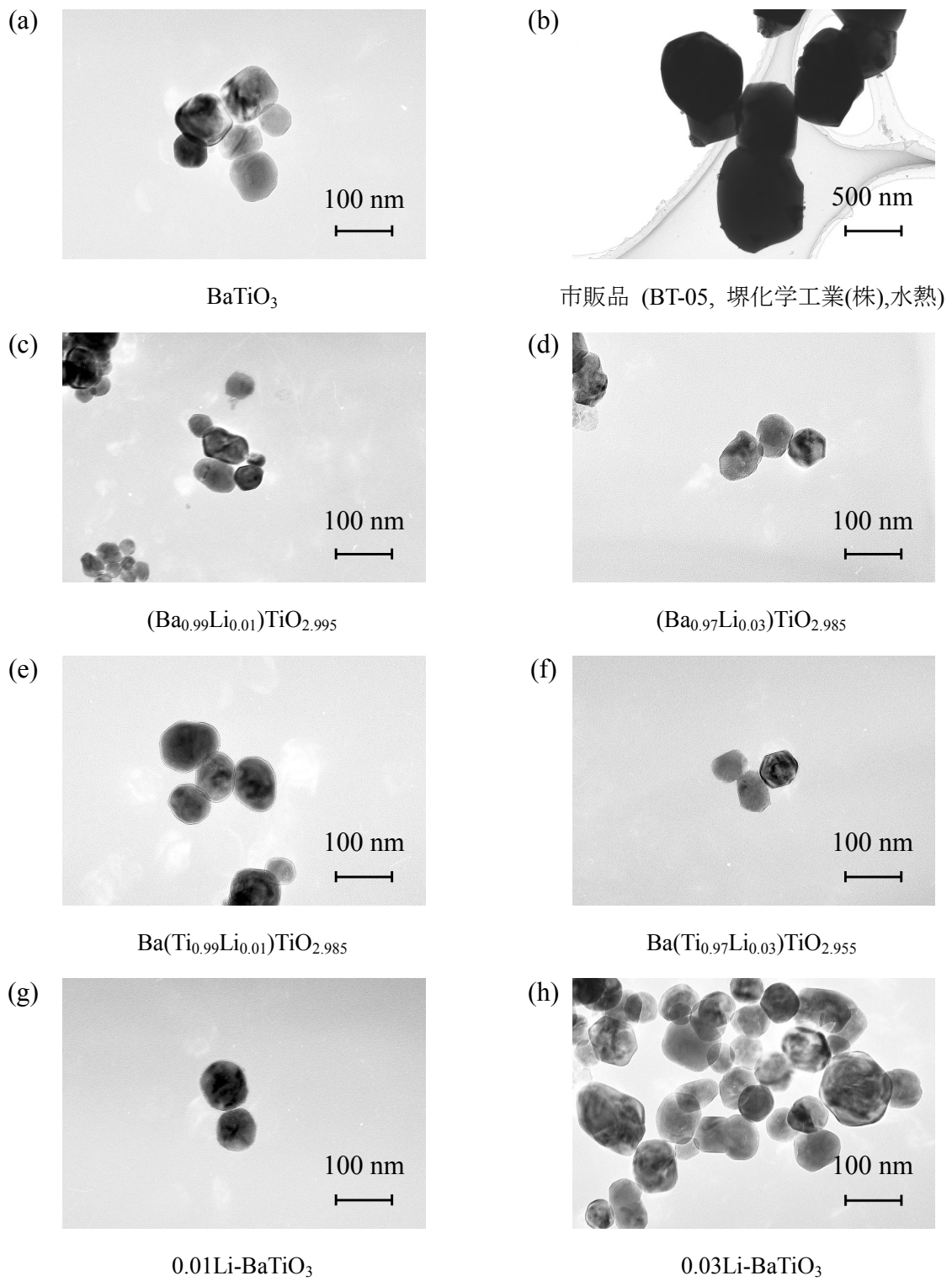


Fig. 2. 10. Li ドープ BaTiO<sub>3</sub> の TEM 写真

## 2. 3. BaTiO<sub>3</sub> 焼結体特性に対するLi 固溶サイトの影響

2. 2. より、焼結前の粉末状態では、結晶相や粒子形態、粒子サイズにリチウムは影響を及ぼさないことが示された。格子定数においてのみ、リチウム添加量およびリチウム固溶サイトによる影響が現れた。

そこで本節では、先の節 (2. 2.) で合成した粒子を用いて焼結体を作製し、その焼結特性や電気特性を調査した。この結果から示されたリチウム固溶サイトと特性の関係について述べる。

### 2. 3. 1. 実験

#### 2. 3. 1. 1. 試薬

本節で使用した試薬を以下に示す。

- Li ドープ BaTiO<sub>3</sub> ((Ba<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)TiO<sub>3-x/2</sub>、Ba(Ti<sub>1-y</sub>Li<sub>y</sub>)O<sub>3-3y/2</sub>、*z*Li-BaTiO<sub>3</sub>、Ba<sub>1-x</sub>TiO<sub>3-x</sub>、BaTi<sub>1-y</sub>O<sub>3-2y</sub>) 粒子 / 2. 2.で合成
- 金ペースト (TR1301) / 田中貴金属(株)

#### 2. 3. 1. 2. 装置

本節で使用した装置を以下に示す。

- 電子天秤 (GR300) / AND Co.
- 電気炉 (YF-120-SP / SB-1415) / ヤマダデンキ(株) / MOTOYAMA (株)
- 耐電圧試験器 (TOS5000) / KIKUSUI Co.
- ステンレスヒータ (SUS316) / アズワン(株)
- デジタルマルチ温調器 (TXN700B) / アズワン(株)

#### 2. 3. 1. 3. 焼結体の作製

先の節 (2. 2.) で合成した粒子をそれぞれ用い焼結体を作製した。その焼結体を加工し、分極を行った後、圧電特性評価を行った。Fig. 2. 11. に、リチウムドープチタン酸バリウムの焼結体作製から圧電特性評価までのフローチャートを示す。

2.0 g リチウムドープチタン酸バリウム粉末を直径  $\phi 20$  mm の金型に封入し、一軸

加圧を 25 MPa、5 min 行い円盤状の成型体を作製した。その成型体を、静水等方加圧成型 (CIP) を用いて 210 MPa で 15 min 加圧処理した。その後、得られた成型体に電気炉を用いて、大気中、1000-1400°C、2 h の熱処理をおこない焼結体を得た。得られた焼結体の厚さ  $t$  が直径  $d$  の  $1/15$  ( $= t/d$ ) となるよう切断と研磨を行った (Fig. 2. 12. 参照)。さらに、その焼結体両表面に金ペースト塗布し、800°C、20 min で焼き付け、金電極とした。その後、Fig. 2. 12. に示す分極装置を用いて、80°C シリコンオイルバス中、焼結体両端に 1.0 - 3.5 kV/mm の直流電界を 30 min かけ分極操作を行った。

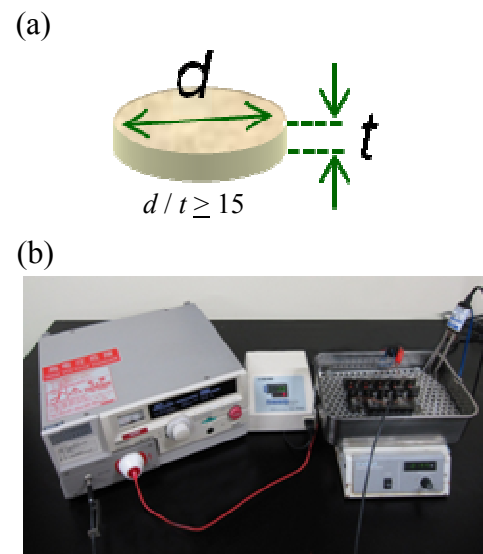
Fig. 2. 11. Li ドープ BaTiO<sub>3</sub> 焼結体フローチャート

Fig. 2. 12. (a) 回路モデル, (b) 分極装置

## 2. 3. 2. 結果及び考察

Fig. 2. 13. - 2. 16.に、各焼結体の焼結温度に対する焼結密度の関係をそれぞれ示す。Fig. 2. 13.の $(\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x)\text{TiO}_{3-x/2}$ の焼結特性結果より、0 と 3 at.% リチウムドープチタン酸バリウムは焼結温度に伴い焼結密度が増加した後減少を、1 at.% リチウムドープチタン酸バリウムは単調増加を示した。この焼結温度に対する密度変化に関して、リチウムを固溶させていないアンドープチタン酸バリウムでは、焼結温度増加に伴い熱拡散が促進されたため、焼結密度が向上したが、さらに焼結温度を上げると粒成長速度がより増加し、気泡を取り込んだまま焼結が進んでしまったため密度が減少したと考え



る。ここで、リチウムドープチタン酸バリウムの焼結密度変化に関しても、同様の理由を上げることが出来るが、最大焼結密度を示す温度が異なるのは、リチウムに由来していると考え。1100°Cにおいてそれぞれの焼結密度を比較したところ、リチウムドープ量増加に伴い焼結体密度が増加し、3 at.% リチウムをドープした(Ba<sub>0.97</sub>Li<sub>0.03</sub>)TiO<sub>0.985</sub>で最大の94.4%を示した。これは市販品 BT-05 (72.8% @ 1100°C) と比べても高い値で有り、合成前にリチウム源を加えることで、焼結助剤を用いることなく焼結特性の改善に成功した。このリチウムドープによる焼結特性改善の原因は、格子に固溶されなかった粒界内リチウムが焼結助剤として働いたためと考える。しかしながら、このリチウム由来の化合物が高温で急激に揮発してしまった結果、(Ba<sub>0.97</sub>Li<sub>0.03</sub>)TiO<sub>0.985</sub>の焼結密度が1300°C以上で急激に減少したと考える。Fig. 2. 17. (d)の(Ba<sub>0.97</sub>Li<sub>0.03</sub>)TiO<sub>0.985</sub>焼結体写真(1400°C)からも、この考察を裏付ける揮発したリチウム化合物由来の気泡凹凸が確認できた。一方、1 at.%リチウムをドープした(Ba<sub>0.99</sub>Li<sub>0.01</sub>)TiO<sub>0.995</sub>は、粒界内のリチウム量が(Ba<sub>0.97</sub>Li<sub>0.03</sub>)TiO<sub>0.985</sub>と比べて少ないため、リチウムの揮発による急激な密度減少は起こらなかったものと考え。このため Fig. 2. 17. (b) から気泡由来の凹凸は確認できなかった。

Fig. 2. 14.のBa(Ti<sub>1-y</sub>Li<sub>y</sub>)O<sub>3-3y/2</sub>やFig. 2. 15. のzLi-BaTiO<sub>3</sub>においても、リチウム添加に関して同様の傾向が得られた。よって、本実験合成方法では、ターゲットとする固溶サイトを変えても、一部リチウムは粒界内にアモルファスで存在し焼結助剤として働いているものと考え。

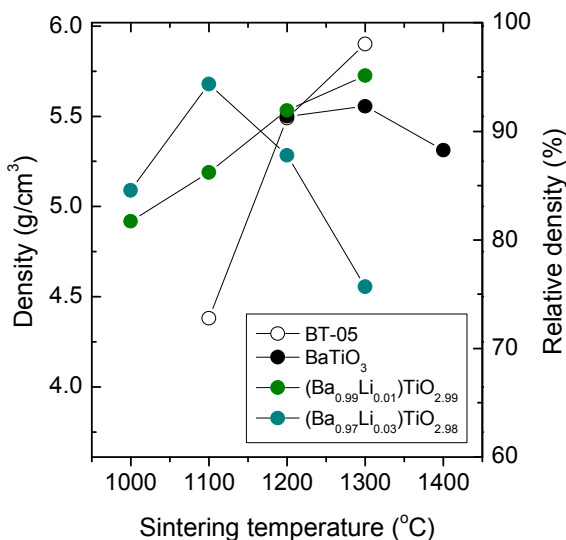


Fig. 2. 13. (Ba<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)TiO<sub>3-x/2</sub>の焼結温度に対する焼結密度の関係

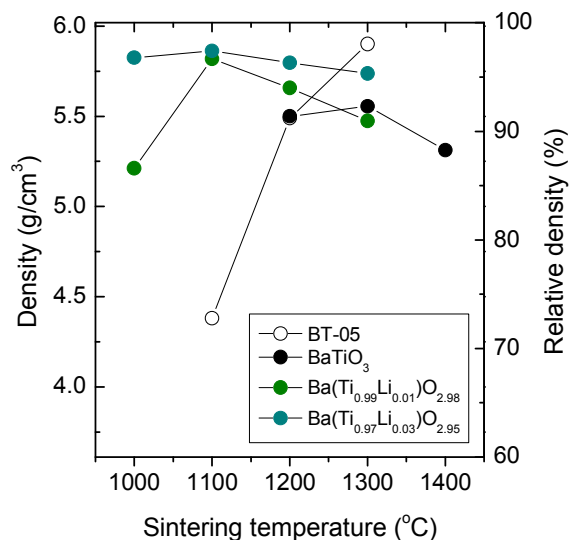


Fig. 2. 14. Ba(Ti<sub>1-y</sub>Li<sub>y</sub>)O<sub>3-3y/2</sub>の焼結温度に対する焼結密度の関係

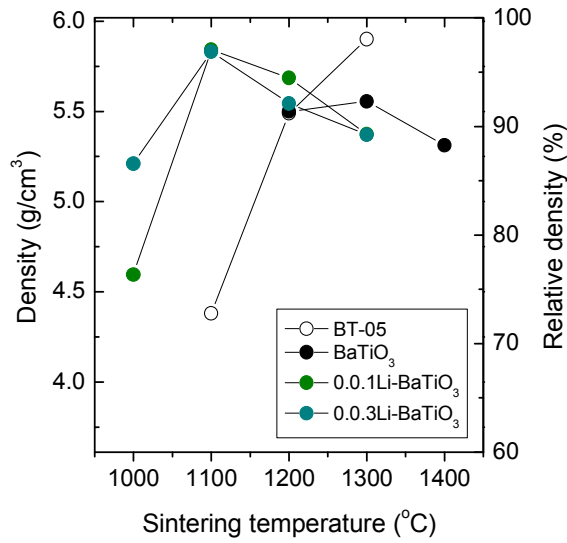
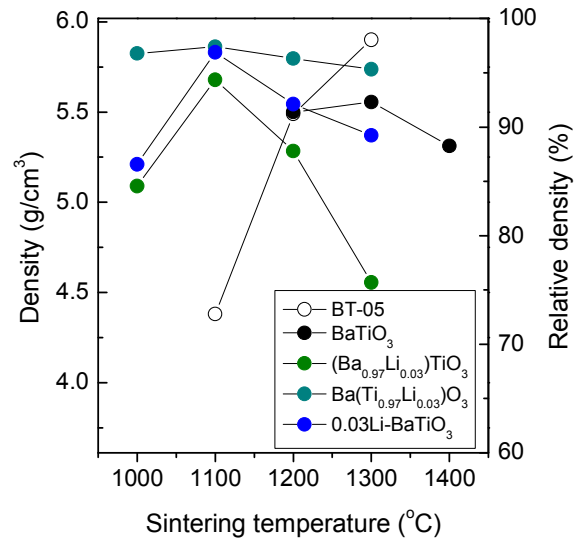
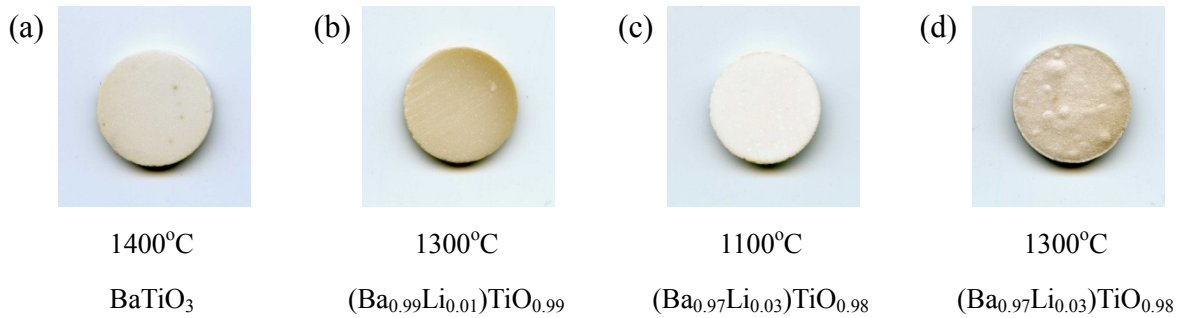

Fig. 2. 15. zLi-BaTiO<sub>3</sub> の焼結温度に対する焼結密度の関係

Fig. 2. 16. 各 3 at.% Li ドープ BaTiO<sub>3</sub> の焼結温度に対する焼結密度の関係


Fig. 2. 17. 焼結体写真

Fig. 2. 16. より、固溶サイトの異なる 3 at.% リチウムドープチタン酸バリウムの焼結特性を比較すると、焼結温度 1100°C において、焼結密度は  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.97}\text{Li}_{0.03})\text{TiO}_{2.955} \geq 0.03 \text{ Li-BaTiO}_3 > (\text{Ba}_{0.97}\text{Li}_{0.03})\text{TiO}_{0.985} > \text{市販品 (BT-05)}$  であった。この優越は、粒界内に存在するアモルファスリチウム量に依存すると考える。Ti サイトにほとんど Li が固溶しなかったため、 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.97}\text{Li}_{0.03})\text{TiO}_{2.955}$  は焼結特性が向上し Ba と Ti 量を減らさず粒界内に添加を狙った 0.03 Li-BaTiO<sub>3</sub> と同程度の焼結特性になったものとする。以上の結果から、リチウムは一部粒界内にアモルファス状態で存在し、Ba サイト、Ti サイトの順で固溶しづらくなるものとする。Ba サイトに 1 at.% リチウムを固溶した  $(\text{Ba}_{0.99}\text{Li}_{0.01})\text{TiO}_{0.995}$  のみ焼結温度 1100°C に焼結密度のピークがなかったことから Ba サイトの方が Ti サイトよりリチウムが固溶されやすいことを示している。

Fig. 2. 18. に、アンドープチタン酸バリウム焼結体 (焼結温度: 1300°C) とリチウムドープチタン酸バリウム焼結体 (焼結温度: 1100°C) 破断面の SEM 写真をそれぞれ示す。これより、得られた焼結体は、粒径: 数百 nm-2.0 μm の微粒子が密に詰まっていた。

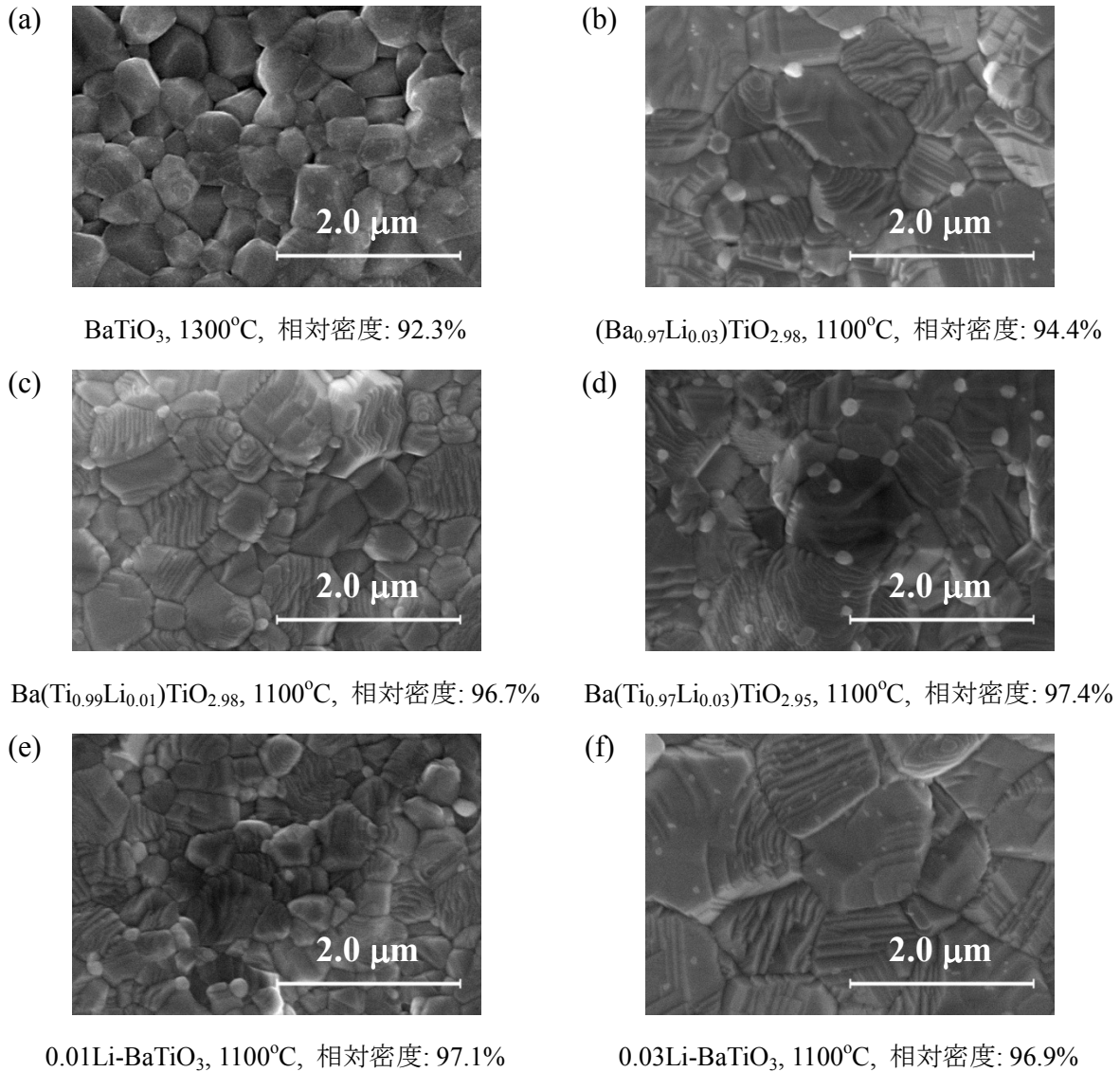


Fig. 2. 18. 焼結体破断面 SEM 写真

また、Fig. 2. 18. (c)と(d)、(e)と(f)をそれぞれ比較すると、リチウムドープ量増加により焼結体粒子径が増加していた。これは先の考察と同様に、リチウム量を増やすことで、格子に入らなかった粒界内アモルファスリチウム量が増加し、それらが焼結助

剤と働いたため、粒成長を促進したものと考える。また、Fig. 2. 18. (b)-(e) より、大きな粒子の他に、粒径 200 nm 程度のコントラストの違う微粒子が観察された。この微粒子は、チタンサイトにリチウムを 3 at.%ドープした Ba(Ti<sub>0.97</sub>Li<sub>0.03</sub>)O<sub>2.955</sub> 焼結体においてより顕著に現れ、Ba サイト添加をねらった (Ba<sub>0.97</sub>Li<sub>0.03</sub>)TiO<sub>2.985</sub> 焼結体では若干量、粒界への添加をねらった 0.03Li-BaTiO<sub>3</sub> 焼結体では観察されなかった。これより、この微粒子は、ペロブスカイト構造を維持できず余ってしまったバリウムやチタンとリチウムが化合物を形成し、サーマルエッチング時に不純物として析出したものと考ええる。Ba(Ti<sub>0.97</sub>Li<sub>0.03</sub>)O<sub>2.955</sub> において、より微粒子が確認されたことから、リチウムは Ti サイトより Ba サイトへ入りやすい、しかし、固溶されやすい Ba サイトであっても、3 at. Li 固溶ではサイト内に完全に固溶しきらず、一部リチウムが不純物として析出してしまふことが示された。

Fig. 2. 19. - 2. 23. に、焼結体表面に行った XRD の測定結果を、Fig. 2. 24. に、これらの結果に RIETAN-FP を用いてリートベルト解析 (S. G.: *P4mm* 正方晶) を行い、算出した格子体積変化の結果をそれぞれ示す。XRD 結果より、焼結前粒子と比べ焼結後すべてのサンプルにおいて、 $2\theta \approx 45^\circ$  のピークが(002)と(200)を示すふたつのピークに分離した (参考: Fig. 2. 4 - 2. 8)。これは立方晶から正方晶へ相転移したことを意味する。焼結によりナノサイズ粒子が粒成長したことの他に、粒子の液相合成時に、酸素 (O) サイトに混入してしまった水酸化物 (OH-) イオンが焼結時の熱により放出され、従来の酸素 (O<sup>2-</sup>) イオンが収まったため、チタン酸バリウム本来の正方晶系に戻ったものと考ええる。Fig. 2. 21. のチタンサイトにリチウムを 3 at.%ドープした Ba(Ti<sub>0.97</sub>Li<sub>0.03</sub>)O<sub>2.955</sub> のみ、不純物相を示すピークを確認した。一方、Fig. 2. 22. や 2. 23. のチタン量を減らした BaTi<sub>0.97</sub>O<sub>2.94</sub> や粒界内にリチウム添加を目的として合成した 0.03Li-BaTiO<sub>3</sub> には、不純物ピークは現れなかった。この結果から、粒界内に存在する単体のリチウムは、アモルファスとして存在しているため XRD に観測されない。しかし、Ba(Ti<sub>0.97</sub>Li<sub>0.03</sub>)O<sub>2.955</sub> では、リチウムが Ti サイトに固溶されなかったためにペロブスカイト構造を維持できず、バリウムが格子の外へ排出された。その排出されたバリウムとリチウムが化合物を形成し、不純物の結晶として析出したため XRD 結果に不純物ピークが表れたものと考ええる。この不純物が、Fig. 2. 18. (d)の SEM 写真で観察された 200 nm 程度の微粒子であると考ええる。一方、(Ba<sub>0.97</sub>Li<sub>0.03</sub>)TiO<sub>2.985</sub> 焼結体の SEM 写真で観測された微粒子が、Fig. 2. 19. の XRD に不純物ピークとして析出しなかったのは、量が少なかった、または、Ba(Ti<sub>0.97</sub>Li<sub>0.03</sub>)O<sub>2.955</sub> と異なり (Ba<sub>0.97</sub>Li<sub>0.03</sub>)TiO<sub>2.985</sub> はサーマルエッチングによって初めて表面に微粒子が析出したためと考える。

Fig. 2. 24. より、リチウム添加によって、格子定数が変化した。焼結前粒子結果(Fig. 2. 9.) と異なり、添加量に伴い全体的に減少傾向を示した。焼結前と傾向が異なる原因は、焼結前には、格子内にドーピングされていない元素が、1000°C 以上の加熱により、固相熱拡散が起こり、格子内に固溶したためと考える。

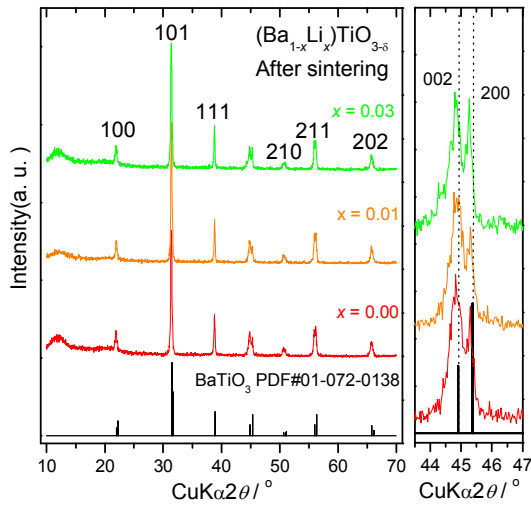


Fig. 2. 19. (Ba<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)TiO<sub>3-x/2</sub> (Ba サイト固溶) 焼結体の XRD 測定結果

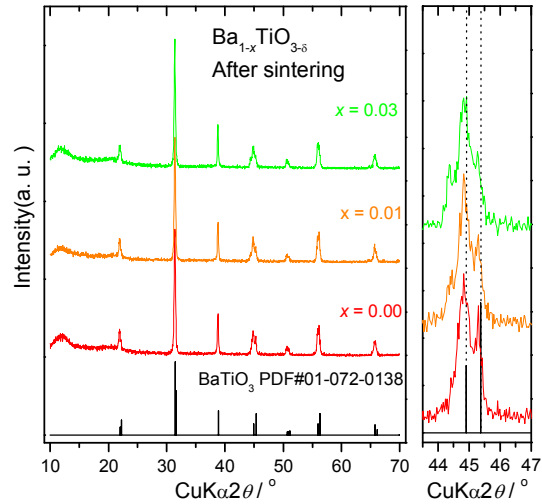


Fig. 2. 20. Ba<sub>1-x</sub>TiO<sub>3-x</sub> (Ba 欠陥) 焼結体の XRD 測定結果

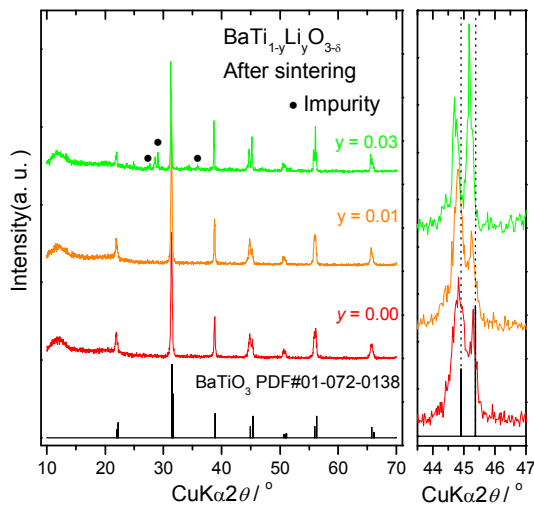


Fig. 2. 21. Ba(Ti<sub>1-y</sub>Li<sub>y</sub>)O<sub>3-3y/2</sub> (Ti サイト固溶) 焼結体の XRD 測定結果

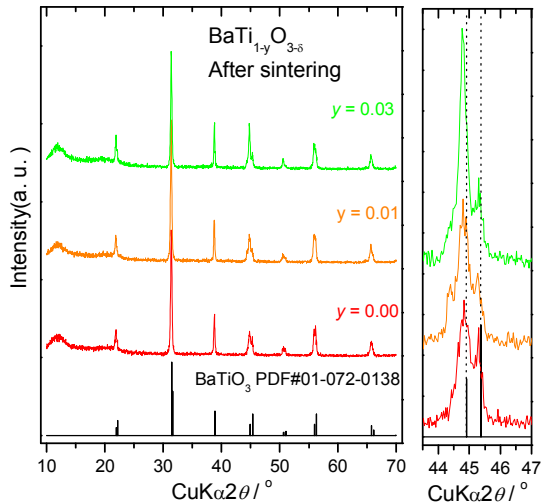


Fig. 2. 22. BaTi<sub>1-y</sub>O<sub>3-2y</sub> (Ti 欠陥) 焼結体の XRD 測定結果

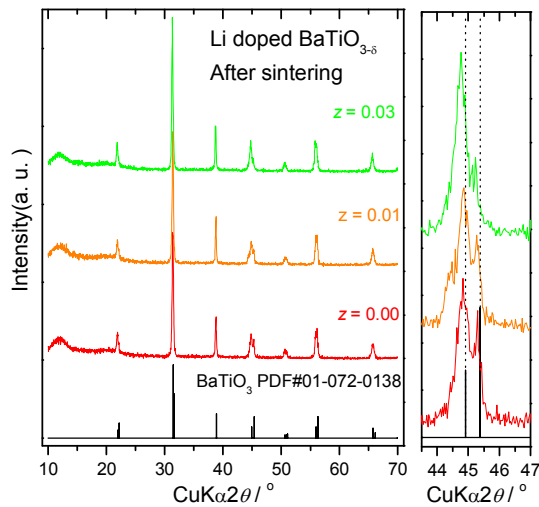


Fig. 2. 23.  $z\text{Li-BaTiO}_3$  (粒界) 焼結体の XRD 測定結果

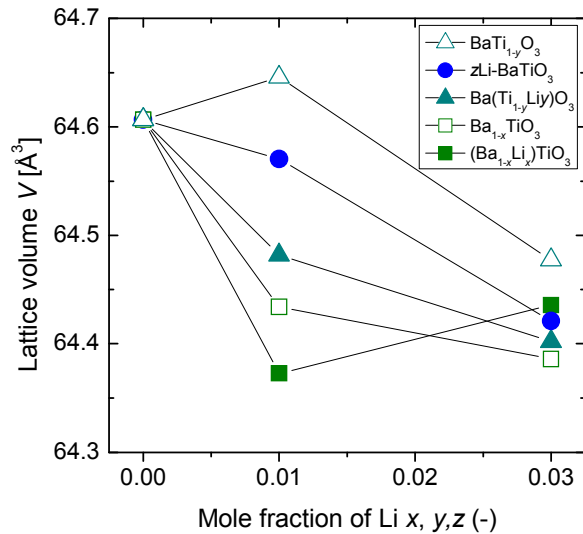


Fig. 2. 24. 各サンプルにおける Li 添加量に対する格子体積変化の関係

Fig. 2. 25. - 2. 34. に、各焼結体の温度に対する比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) と誘電損失 ( $\tan\delta$ ) の関係をそれぞれ示す。固相法で合成されたアンドープチタン酸バリウムの比誘電率は 2,000 程度であり、誘電損失は 0.01 程度を示すことが報告されている<sup>[9, 10]</sup>。本実験で合成したアンドープチタン酸バリウムの室温での比誘電率と誘電損失は、それぞれ 3,100 と 0.02 であり、既報の報告と比べ高い値を示した。これは、本実験で合成したアンドープチタン酸バリウムは微量な欠陥をもっていたために、半導体化が起こり誘電損失の劣化と、見かけの比誘電率が増加してしまったものとする。また、 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.97}\text{Li}_{0.03})\text{O}_{2.955}$  を除く用意したすべてのサンプルで温度増加に伴い比誘電率が増加し頂点に達した後、減少を示した。この頂点をとる温度がキュリー点 ( $T_c$ ) であり、それ以上の温度では、分極性を示さず、圧電性は発現されない。Ba サイトや粒界にリチウムを添加したチタン酸バリウムはアンドープチタン酸バリウムと同様の傾向を示した。一方、Figs. 2. 28., 2. 29. より、Ti サイトにリチウムをドーブしたサンプルは、1 at.% Li ドープではアンドープチタン酸バリウムと同様の傾向を示したものの、3 at.% Li ドープで、誘電性をほとんど示さなくなった。また、アンドープチタン酸バリウムでは、室温から 50°C 付近において測定周波数によって比誘電率が変化したものの、Ba サイトや粒界にリチウムを添加したサンプルはリチウム固溶量増加に伴い、それぞれ測定周波数に対する比誘電率の差が小さくなった。誘電損失では、さらにその違いが顕著に表れ、アンドープのもの比べ Ba サイトや粒界にリチウムを添加した

サンプルの誘電損失は、測定周波数に依存せず、値も小さくなっていた。Tiサイトに添加したものは、1 at.%において、改善は見られたものの、誘電損失は測定周波数に依存しており、3 at.%では、アンドープと比べ劣化していた。これより、Baサイトや粒界にリチウムを添加することで、誘電特性が改善することが示された。しかし、Tiサイトへはリチウムが固溶されづらく不純物相が形成されてしまうため誘電特性が劣化したものとする。

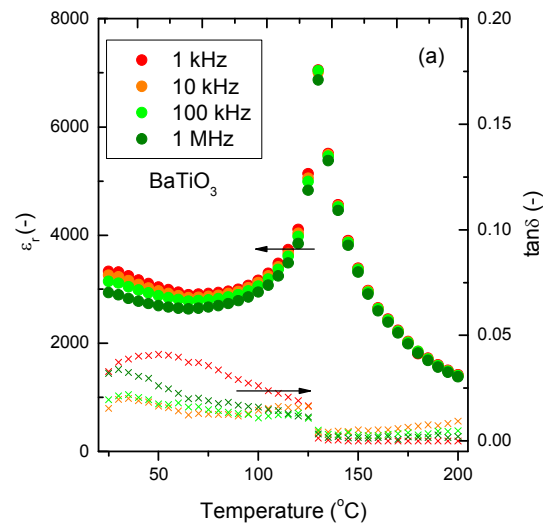


Fig. 2. 25. BaTiO<sub>3</sub> 焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失の関係

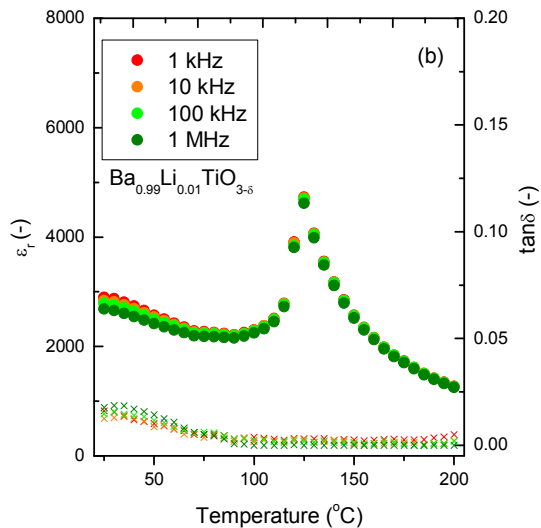


Fig. 2. 26. (Ba<sub>0.99</sub>Li<sub>0.01</sub>)TiO<sub>2.995</sub> 焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失の関係

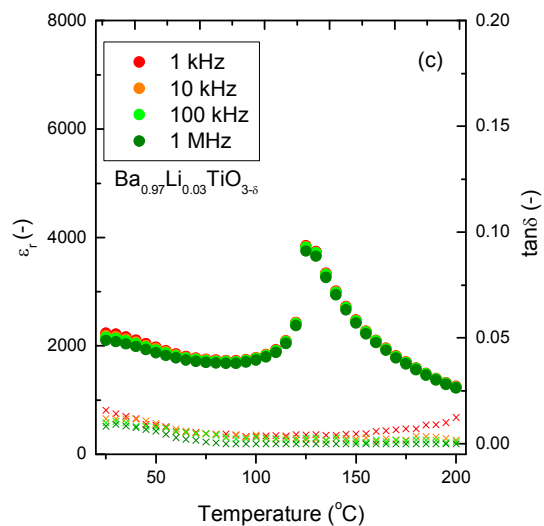


Fig. 2. 27. (Ba<sub>0.99</sub>Li<sub>0.01</sub>)TiO<sub>2.985</sub> 焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失の関係

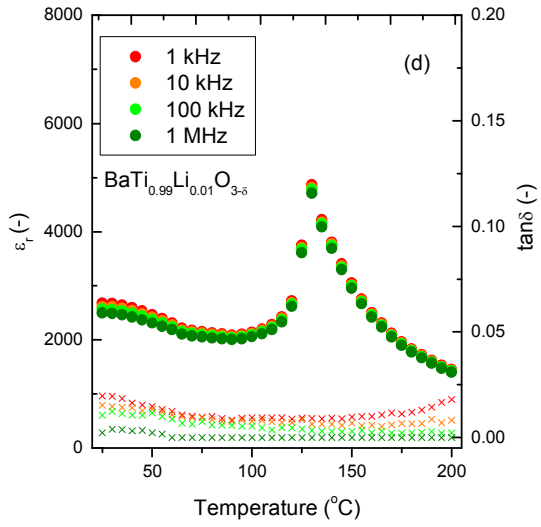


Fig. 2. 28. Ba(Ti<sub>0.99</sub>Li<sub>0.01</sub>)O<sub>2.985</sub> 焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失の関係

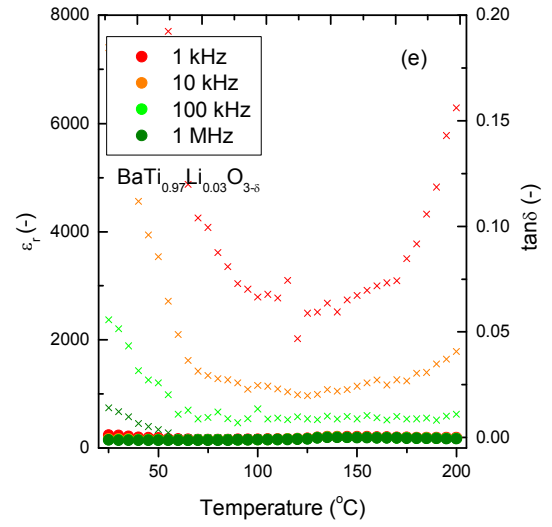


Fig. 2. 29. Ba(Ti<sub>0.97</sub>Li<sub>0.03</sub>)O<sub>2.955</sub> 焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失の関係

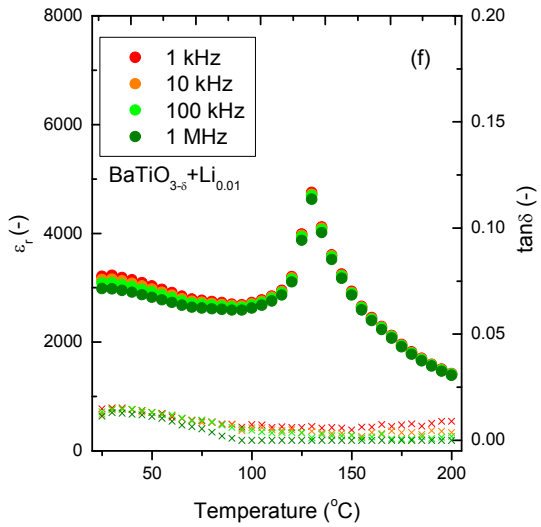


Fig. 2. 30. 0.01Li-BaTiO<sub>3</sub> 焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失の関係

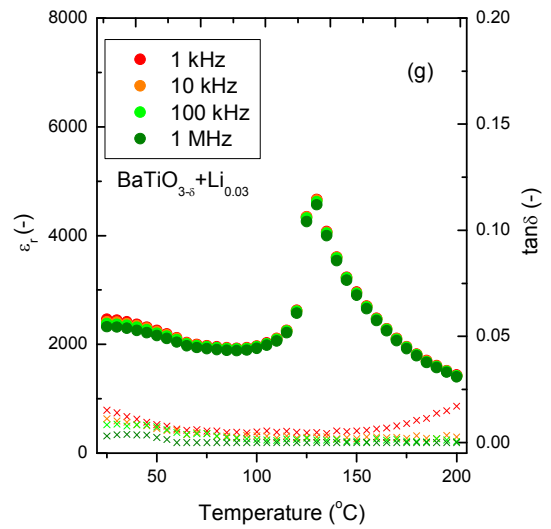


Fig. 2. 31. 0.03Li-BaTiO<sub>3</sub> 焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失の関係



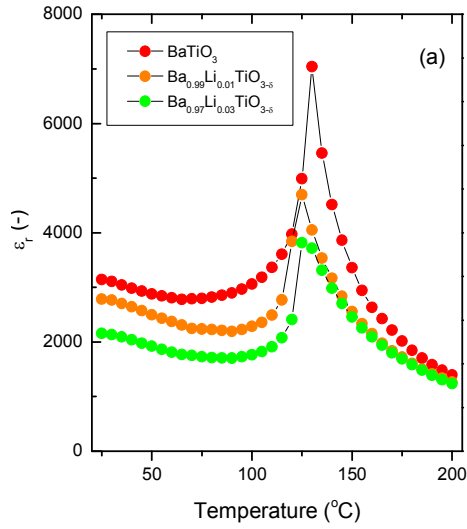


Fig. 2. 32. (Ba<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)TiO<sub>3-x/2</sub> (Ba サイト固溶) 焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失の関係 (100 kHz)

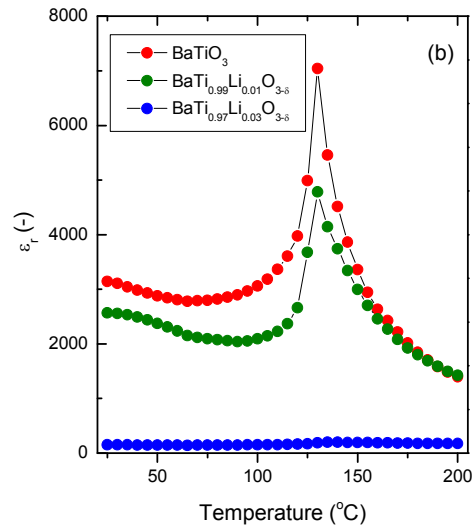


Fig. 2. 33. Ba(Ti<sub>1-y</sub>Li<sub>y</sub>)O<sub>3-3y/2</sub> (Ti サイト固溶) 焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失の関係 (100 kHz)

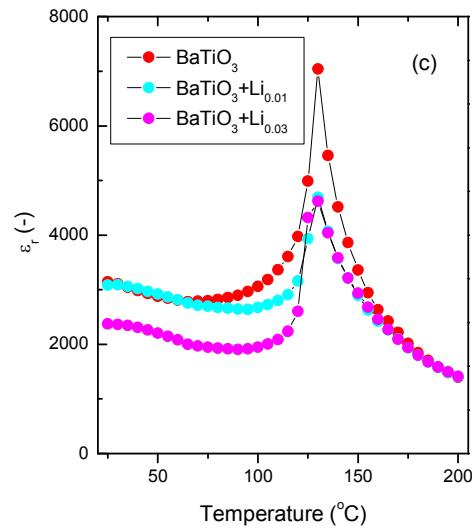


Fig. 2. 34. zLi-BaTiO<sub>3</sub> (粒界サイト) 焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失の関係 (100 kHz)

Fig. 2. 32. - 2. 34. に示される固溶サイト毎の誘電率・誘電損失温度変化結果より、Ba サイト固溶のみ、リチウム添加量増加に伴いキュリー一点がやや減少し、5°C低い125°C となったが、それ以外の焼結体のキュリー一点はリチウム添加量によらず 130°C であった。また、すべての固溶サイトで、リチウム添加量増加に伴い比誘電率は減少した。

Table 2. 4. に、各焼結体の圧電特性一覧として焼結温度 (*Sint. Temp.*)、焼結体密度 ( $\rho$ )、相対密度 ( $\rho'$ )、分極後の比誘電率 ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )、弾性コンプライアンス ( $S_{11}^E$ )、圧電定数 ( $d_{33}$ )、電気機械結合係数 ( $k_p$ )、機械的品質係数 ( $Q_m$ ) を、Fig. 2. 35. に、各サイトにリチウム添加したチタン酸バリウム焼結体それぞれのリチウム添加量に対する圧電定数  $d_{33}$  の関係を、Fig. 2. 36. に、リチウム添加量に対する電気抵抗値の関係を示す。これより、アンドープチタン酸バリウムの圧電定数  $d_{33}$  は 106 pC/N であり、既報の報告 ( $d_{33} = 120\text{-}190$  pC/N) と比べやや低い値であった。これは相対密度 92.4%と低かったため、分極操作が不十分であり、圧電定数が減少したものとする。1 at.%リチウムをドープしたことによって圧電特性は改善され、Ba サイト、Ti サイト、粒界において  $d_{33}$  は、それぞれ 121 pC/N、173 pC/N、123 pC/N を示した。特に Ti サイト固溶の焼結体において高い値を示した。一方、3 at.%リチウムドープでは、Ti サイトは分極できなかったため圧電特性を示さず、Ba サイトと粒界ではそれぞれ、139 pC/N、212 pC/N を示した。Fig. 2. 36. の抵抗値より、粒界にリチウムを添加したものは、リチウム量増加に伴い抵抗値は増加傾向を示したが、Ba サイトと Ti サイト添加は、1 at.% Li 添加では抵抗値が上昇したものの 3 at.%添加では、減少した。また、抵抗値は Ba サイト > Ti サイトであった。これより、1 at.%程度では、格子内にリチウムが固溶され絶縁性が向上したものの、3 at.%添加すると、リチウムが固溶しやすい Ba サイトであっても、一部リチウムが粒界内に存在してしまい化学量論比がズレたため、一部  $\text{Ti}^{4+}$  が  $\text{Ti}^{3+}$  へ還元され、 $\text{Ti}^{4+}\text{-Ti}^{3+}$  のリーク電流パスを形成、これによって、絶縁性が劣化したものとする。この絶縁性劣化が、分極特性を劣化させたため、3 at.%における Ba サイト固溶の圧電特性はあまり向上せず、Ti サイト固溶では分極ができなかったものとする。

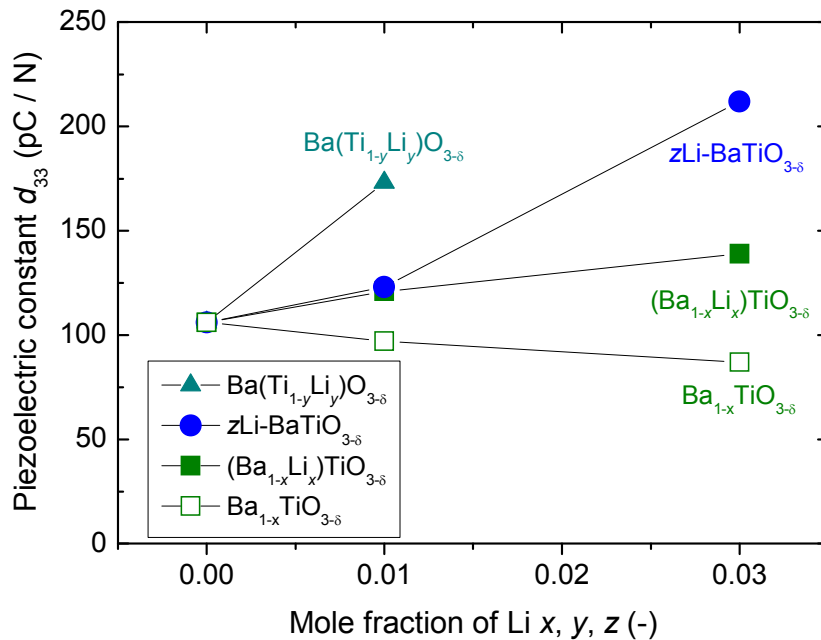
これらの結果より、一部リチウムは粒界内に存在し、Ba サイト、Ti サイトの順で固溶しづらくなるものとする。また、粒界内にリチウムを添加 ( $z\text{Li-BaTiO}_3$ ) することで圧電特性が向上することが示されたため、次節では、チタン酸バリウムのさらなる圧電特性の改善のため、粒界内にリチウムを添加したチタン酸バリウム ( $z\text{Li-BaTiO}_3$ ) のリチウム添加量と圧電特性の検討を行い、さらなる圧電特性改善を目

指した。

Table 2. 4. リチウムドープチタン酸バリウムの圧電特性一覧,

	BaTiO <sub>3</sub>	(Ba <sub>0.99</sub> Li <sub>0.01</sub> )TiO <sub>3-δ</sub>	(Ba <sub>0.97</sub> Li <sub>0.03</sub> )TiO <sub>3-δ</sub>	Ba(Ti <sub>0.99</sub> Li <sub>0.01</sub> )O <sub>3-δ</sub>	Ba(Ti <sub>0.97</sub> Li <sub>0.03</sub> )O <sub>3-δ</sub>	0.01Li-BaTiO <sub>3</sub>	0.03Li-BaTiO <sub>3</sub>
<i>Sint. Temp.</i> (°C)	1300	1300	1100	1100	1100	1100	1100
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5.56	5.72	5.67	5.81	5.86	5.84	5.81
$\rho'$ (%)	92.4	95.0	94.2	96.5	97.4	97.0	96.5
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (-)	3270	2443	1960	1212	-	3125	2276
$S_{11}^E$ (m/N)	$6.83 \times 10^{-12}$	$5.77 \times 10^{-12}$	$5.43 \times 10^{-12}$	$5.63 \times 10^{-12}$	-	$5.89 \times 10^{-12}$	-
$d_{33}$ (pC/N)	106	121	139	173	-	123	212
$k_p$ (%)	15.5	20.7	22.7	20.5	-	13.9	-
$Q_m$ (-)	32	121	139	185	-	128	-

焼結温度, *Sint. Temp.*, 密度,  $\rho$ , 相対密度,  $\rho'$ , 分極後の比誘電率,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , 弾性コンプライアンス,  $S_{11}^E$ , 圧電定数,  $d_{33}$ , 電気機械結合係数,  $k_p$ , 機械的品質係数,  $Q_m$ ,

Fig. 2. 35. 各サイトのリチウム添加量に対する圧電定数  $d_{33}$

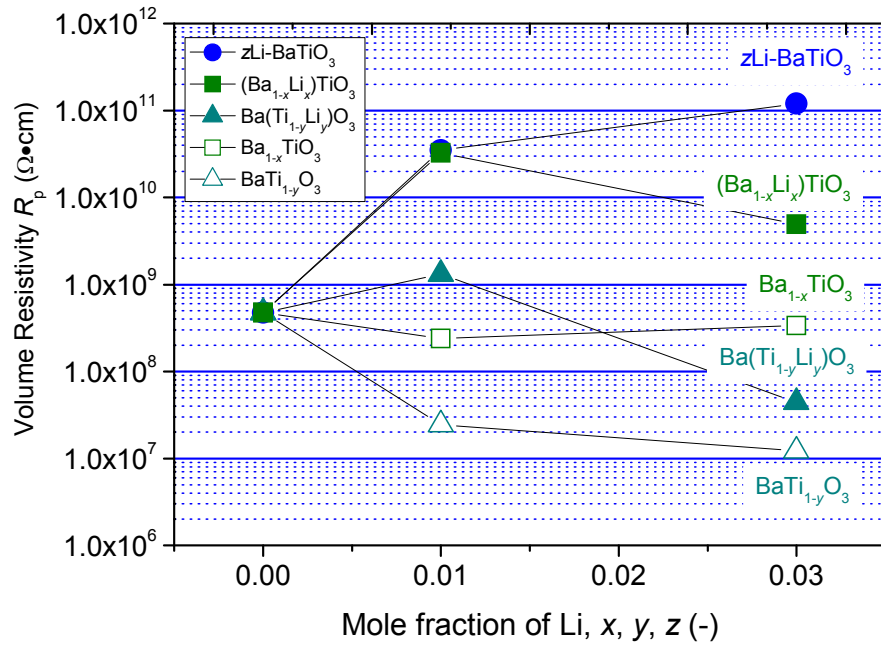


Fig. 2. 36. 各サイトのリチウム添加量に対する電気抵抗値の関係

## 2. 4. BaTiO<sub>3</sub> 特性に対する粒界内Li 添加量の影響

2. 2., 2. 3. より、粒子の段階ではリチウムの固溶サイトによる特性の違いはほとんど現れなかったものの、焼結体にする事で様々な特性の違いが現れた。特に、リチウムは粒界内に一部存在し、Ba サイト、Ti サイトの順で固溶されづらくなる傾向を示した。また、Ba サイト ( $(\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x)\text{TiO}_{3-x/2}$ ) や Ti サイト ( $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Li}_y)\text{O}_{3-3y/2}$ )より、粒界内にリチウムを添加 ( $z\text{Li-BaTiO}_3$ ) することで圧電特性が向上することが示された。

そこで、本節では、粒界内にリチウムを添加したチタン酸バリウム ( $z\text{Li-BaTiO}_3$ ) を合成し、その添加量の影響を丁寧に調査した。さらに、引き続きリチウムの存在場所を、間接的、直接的に調査し、圧電特性改善を目指した。

### 2. 4. 1. 実験

#### 2. 4. 1. 1. 粒子合成 ( $z\text{Li-BaTiO}_3$ )

粒子の合成は、『2. 2. 1. 実験方法』と同様の試薬・装置・手順で行った。はじめに、100 ml テフロン容器に、10 個のテフロンボール(直径: 7/16 インチ)を入れた。その後、Table 2. 5. に示す仕込み量で  $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$ 、 $\text{i-PrOH}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3 \text{ aq.}$ をこの順番でそれぞれ加え、密封し、回転溶解反応装置を用いて 100 rpm、200 °C、12 h 反応させた。加えた Li をすべて回収するため、反応後、洗浄を行わず、真空エバポレーターで溶媒を蒸発させた後、真空乾燥機で 60°C、1 晩乾燥させた。最後に、600°C、1 h のか焼を行いリチウムドープチタン酸バリウム  $z\text{Li-BaTiO}_3$  ( $z = 0.00\text{-}0.06$ ) を得た。

Table 2. 5. 出発原料の仕込一覧

No.	$z$ ( $z\text{Li-BaTiO}_3$ )	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$		$\text{Li}_2\text{CO}_3$		$\text{NH}_3 \text{ aq.}$		$\text{H}_2\text{O}$	$\text{i-PrOH}$
		mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	volume. / [ml]	[mol/L]	volume. / [ml]	volume. / [ml]
1	0.000	12.6184	40.00	11.3688	40.00	-	-	7.0	15.8	10.0	30.0
2	0.010					0.0148	0.2				
3	0.020					0.0296	0.4				
4	0.025					0.0370	0.5				
5	0.030					0.0444	0.6				
6	0.035					0.0517	0.7				
5	0.040					0.0591	0.8				
6	0.060					0.0887	1.2				

## 2. 4. 1. 2. 焼結体作製 ( $z\text{Li-BaTiO}_3$ )

焼結体の作製は、『2.3.1. 実験方法』と同様の試薬・装置・手順で行った。2.0 g リチウムドーパチタン酸バリウム粉末を直径  $\phi 20$  mm の金型に封入し、一軸加圧を 25 MPa、5 min 行い円盤状の成型体を作製した。その成型体を、静水等方加圧成型 (CIP) を用いて 210 MPa で 15 min 加圧処理した。その後、得られた成型体に電気炉を用いて、大気中、1100°C、2 h の熱処理をおこない焼結体を得た。得られた焼結体の厚さ  $t$  が直径  $d$  の  $1/15 (=t/d)$  となるよう切断と研磨を行った。さらに、その焼結体両表面に金ペースト塗布し、800°C、20 min で焼き付け、金電極とした。その後、Fig. 2. 12. に示す分極装置を用いて、80°C シリコンオイルバス中、焼結体両端に 1-3.5 kV/mm の直流電界を 30 min かけ分極操作を行った。なお、2. 3. で作製した  $0.01\text{Li-BaTiO}_3$  と  $0.03\text{Li-BaTiO}_3$  の両組成に関しても再分極を行い、圧電特性を測定した。

## 2. 4. 2. 結果及び考察

Fig. 2. 37. に、合成した  $z\text{Li-BaTiO}_3$  粒子の粉末 XRD 結果およびその XRD から算出した格子体積結果をそれぞれ示す。Fig. 2. 37. (a), (b) XRD 結果より、得られた試料 ( $0 \leq z \leq 0.06$ ) は、すべてペロブスカイト構造を示すチタン酸バリウム (PDF#72-0138) の単一相であり、不純物相は確認されなかった。このことからリチウムは粒界内アモルファスで存在している、もしくは、格子内に固溶しているものとする。これまでと同様粉末段階では、 $2\theta \approx 45^\circ$  のピークが分離しておらず立方晶系を示した。また、このピークは、リチウム添加量増加に伴い底角側へシフトしていた。フラッグの条件より、底角側へのシフトは格子体積の増加を示す。Fig. 2. 37. (c)より、リートベルト解析結果からも格子体積はリチウム添加量に伴い増加し、 $63.94 \text{ \AA}^3$  ( $x = 0.00$ ) から  $64.05 \text{ \AA}^3$  ( $x = 0.06$ ) へ変化した。本実験ではバリウムとチタンの比を変えず、リチウムを添加しているため、リチウムが粒界内にのみ存在した場合、格子体積はリチウムによらず変化しない。よって、この格子体積変化から一部リチウムが格子内に固溶していることがわかった。Table 2. 6. より、価数の異なる元素をドーパしているため、格子定数変化かからは Ba サイト固溶か Ti サイト固溶かを定めることはできない。

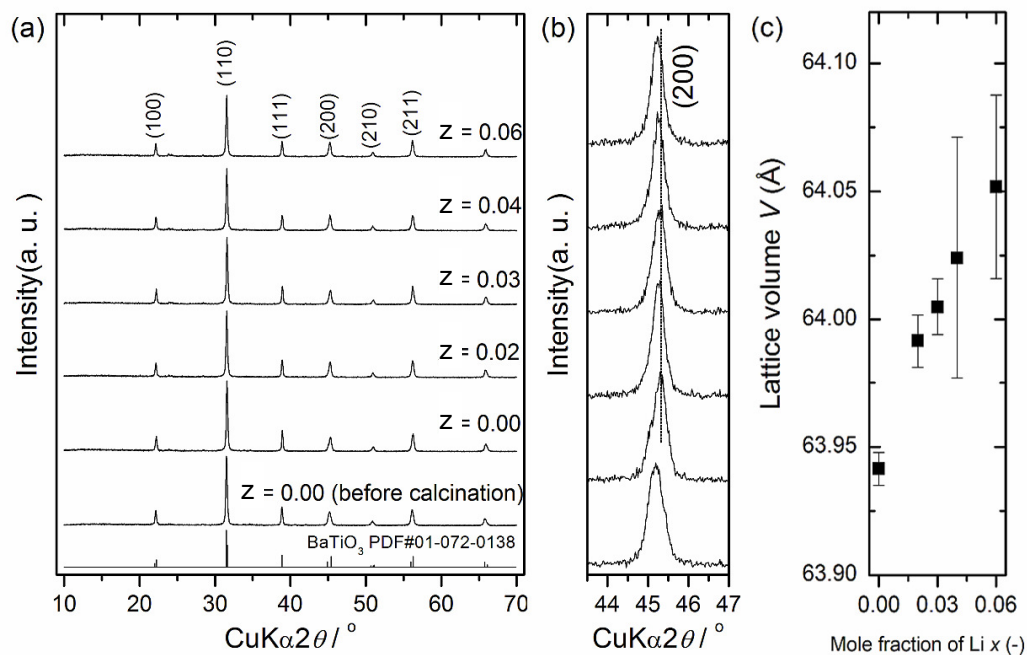


Fig. 2. 37.  $z\text{Li-BaTiO}_3$  粒子の粉末 XRD 測定結果 (a)  $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ , (b)  $2\theta = 43.5\text{--}47.0^\circ$ , (c) Li 添加量に対する格子定数変化

Table 2. 6. 各元素のイオン半径一覧

配位数	12		6				
元素名	Ba <sup>2+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Ti <sup>3+</sup>	Li <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>
イオン半径 (Å)	1.61	1.18	0.61	0.67	0.76	1.40	1.30

Fig. 2. 38. に得られた粒子の TEM 写真をそれぞれ示す。得られた粒子は、これまでと同様に分散性が良く、粒径: 50-100 nm であった。か焼前、アンドープチタン酸バリウムの粒径は、30 nm 程度であり、か焼によって、粒径: 100 nm 程度に粒成長が起こった。リチウムドープチタン酸バリウム ( $z = 0.00\text{--}0.06$ ) は、リチウム添加量による影響はなく、粒径: 50-100 nm であった。粒径には変化なかったものの 0.06Li-BaTiO<sub>3</sub> において、粒内に空隙を確認した。これは、リチウム由来の化合物がか焼によって揮発したものとする。

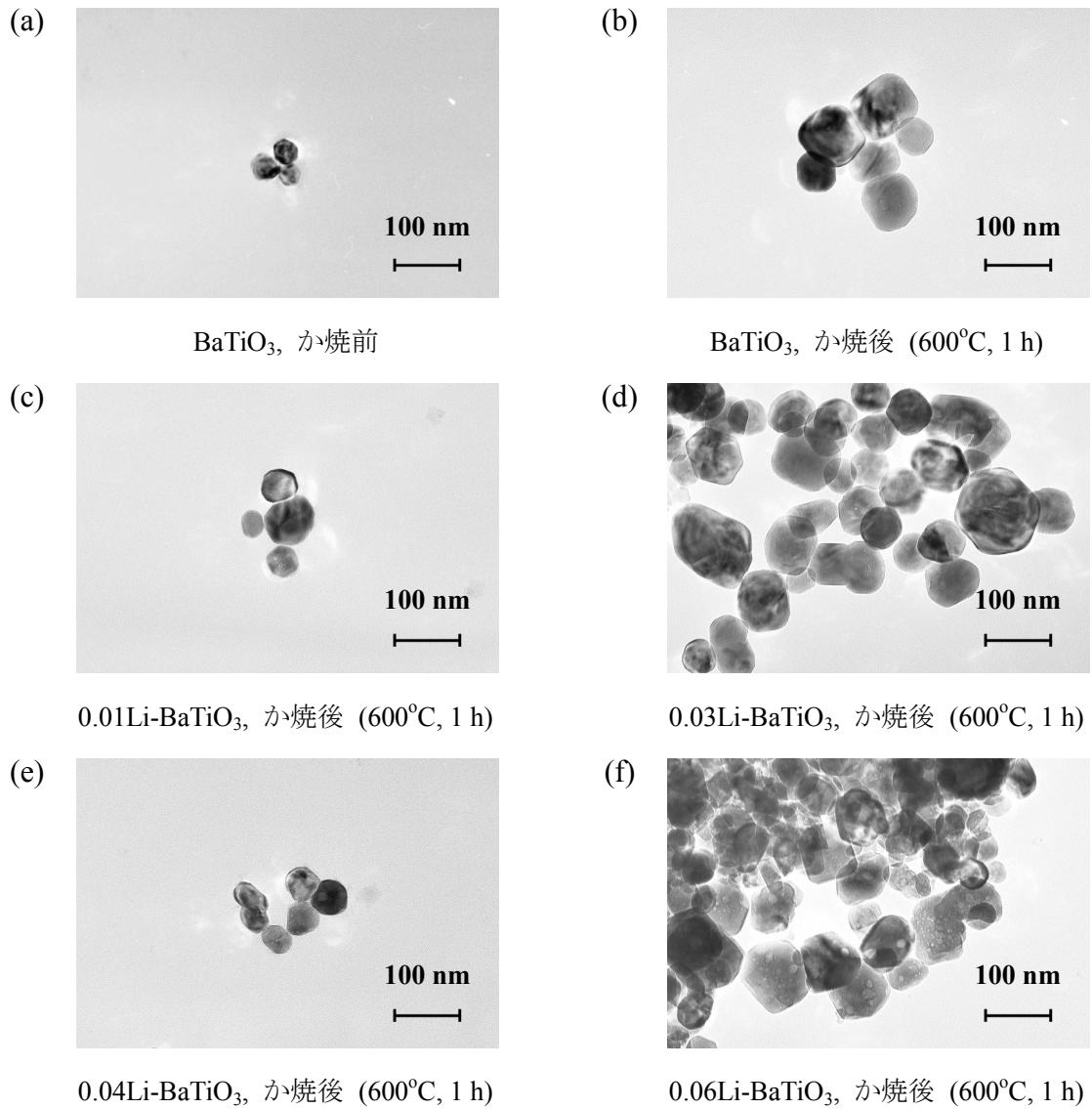


Fig. 2. 38.  $z\text{Li-BaTiO}_3$  粒子の TEM 写真

続いて、Fig. 2. 36. にそれぞれの粒子を用いて作製した焼結体破断面の SEM 写真を、Table 2. 7. に各焼結体の焼結密度一覧をそれぞれ示す。リチウムを添加したすべての焼結体で密度  $> 95\%$  (@ 1100°C) を獲得し、粒子が密に詰まっていた。リチウム添加量に伴い粒径が増加し、 $z = 0.01$  では 100 nm 程度であった粒径が、 $z=0.04$  では 2  $\mu\text{m}$  程度となった。高い焼結密度と粒子径の増加の原因は、粒界内に存在するアモルファスリチウムが焼結助剤の役割を果たしたためと考える。



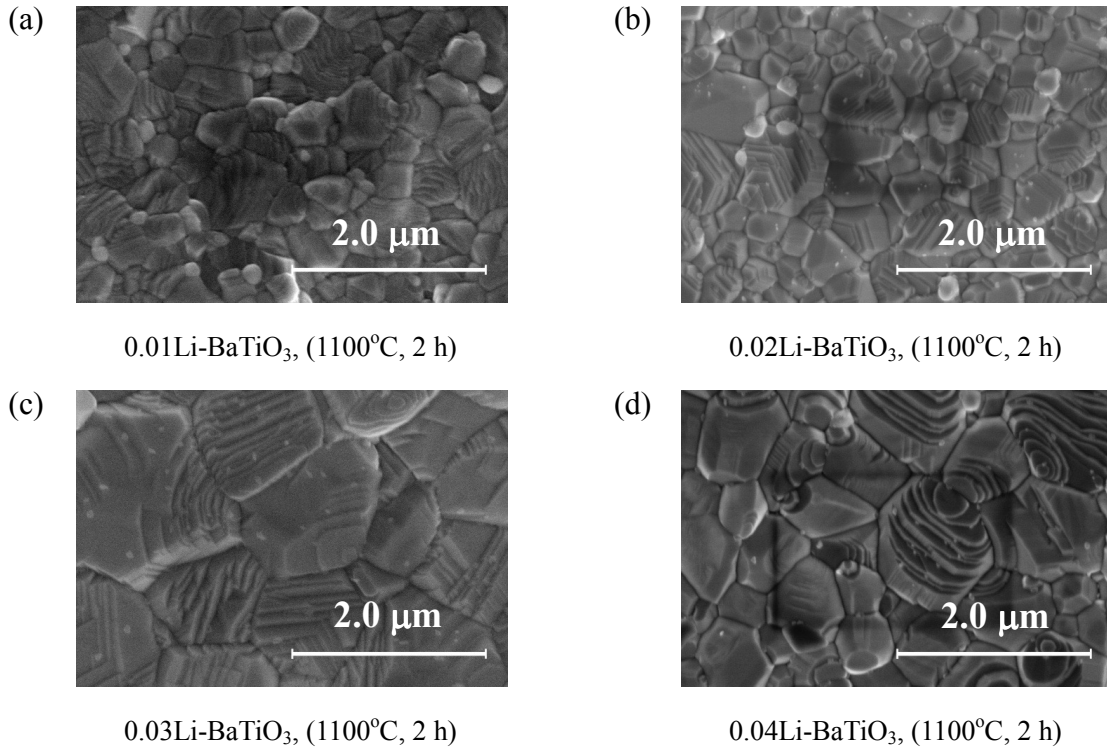
Fig. 2. 38.  $z$ Li-BaTiO<sub>3</sub> 焼結体破断面の SEM 写真

Table 2. 7. 各焼結体の焼結温度一覧

$z$	0.000	0.010	0.020	0.025	0.030	0.035	0.040	0.060
Sint. Temp. (°C)	1300	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5.56	5.84	5.71	5.76	5.83	5.79	5.73	5.77
$\rho'$ (%)	92.4	97.0	94.9	95.7	96.9	96.2	95.2	95.9

Fig. 2. 39. に焼結体表面に行った各  $z$ Li-BaTiO<sub>3</sub> 焼結体の XRD 結果を示す。Fig. 2. 37. の粉末 XRD 測定結果同様、リチウム添加量によらずすべてチタン酸バリウム (PDF#72-0138) 単相であった。Fig. 2. 39. (b) より、これまでと同様、 $2\theta \approx 45^\circ$  のピークが(002)と(200)を示すふたつのピークに分離し、焼結によって立方晶系から正方晶系へ相転移したことを確認した。

次に、格子定数の増減を詳細に調べるため、リートベルト解析を行った。

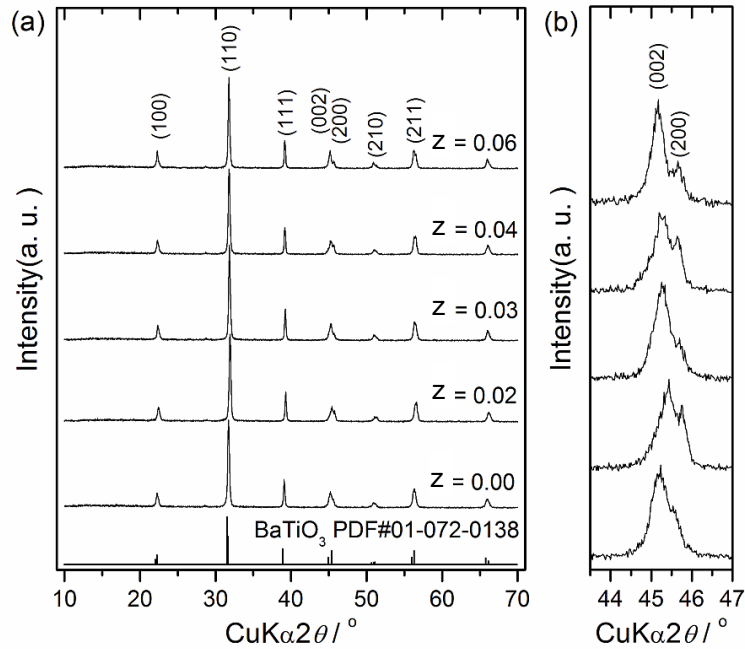
Fig. 2. 39.  $z$ Li-BaTiO<sub>3</sub> 焼結体の XRD 測定結果 (a)  $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ , (b)  $2\theta = 43.5\text{--}47.0^\circ$ 

Fig. 2. 40., Table 2. 8. にリチウム添加量に対する格子定数の変化をそれぞれ示す。Fig. 2. 40. の破線は、リチウムが Ba サイト (Ti サイト) に酸素欠陥を生じず固溶されたときの格子定数変化をベガード則に基づいて算出したものである。これより、理論的にはリチウムのイオン半径 (1.18 Å, CN:12) より大きい Ba サイト (1.61 Å, CN:12) にリチウムが固溶された場合、格子定数は減少し、リチウムのイオン半径 (0.76 Å, CN:6) より小さい Ti サイト (0.61 Å, CN:6) にリチウムが固溶された場合、格子定数は増加する。しかし、現実問題、価数の異なる元素をドーピングする場合は、様々な格子定数を変化させる要因 (酸素空孔、クーロン力など) のためこれに従いづらい。Fig. 2. 40. より、リチウム添加量増加に伴い格子定数及び格子体積は、減少を示し、 $z = 0.03$  で最小値をとった後増加した。本実験では、Ba/Ti を変化させず、リチウムを添加しているため、格子定数が変化したことよりリチウムが格子内に固溶していることが示された。しかし、格子定数変化予想値 (Fig. 2. 40. の破線) と比べ、変化が小さかったことより、リチウムはほとんど格子内に固溶していない、または、Ba サイトと Ti サイト同時に固溶されているものとする。

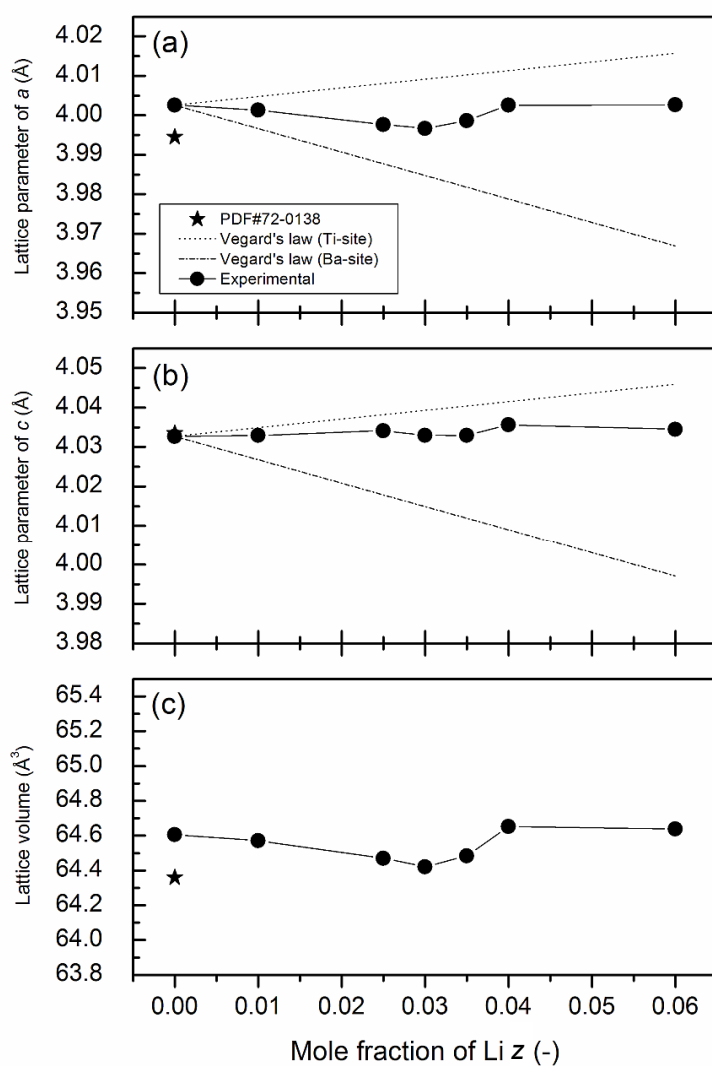


Fig. 2. 40.  $z\text{Li-BaTiO}_3$  焼結体の Li 添加量に対する格子定数変化  
(a)  $a$  軸方向, (b)  $c$  軸方向, (c) 格子体積

Table 2. 8. 格子定数一覧

$x$	$a$	$c$	$V$	$c/a$
0.000	4.0026(1)	4.0327(2)	64.606(5)	1.0075
0.010	4.0014(2)	4.0329(3)	64.571(6)	1.0079
0.025	3.9977(2)	4.0341(1)	64.470(5)	1.0091
0.030	3.9967(1)	4.0330(2)	64.421(6)	1.0091
0.035	3.9987(1)	4.0329(1)	64.484(5)	1.0086
0.040	4.0026(2)	4.0356(3)	64.453(8)	1.0082
0.060	4.0027(3)	4.0345(5)	64.64(1)	1.0079

Table 2. 8. より、リチウム添加量増加に伴い正方晶性 ( $c/a$ ) は増加し、最大値 1.0091 ( $x = 0.025, 0.030$ )をとった後減少した。固相法で合成した BaTiO<sub>3</sub> (PDF#72-0138) の正方晶性は、1.0098 であることが報告されており、それと比較すると、本実験で合成したチタン酸バリウムの正方晶性は小さかった。また、Fig. 2. 39. (b)の XRD 結果から、本実験で合成したサンプルの (002) と (200) の強度比は、通常の正方晶系チタン酸バリウムを示す(002)/(200)  $\approx 0.5$  ではなく、斜方晶系を示す(002)/(200)  $\approx 2$  であった。後に示す誘電率の結果や Table 2. 8. の低い正方晶性から、今回の(002)/(200)  $\approx 2$  となった原因はチタン酸バリウムが斜方晶系をとっているのではなく、立方晶系と正方晶系の混相であったためと考える。

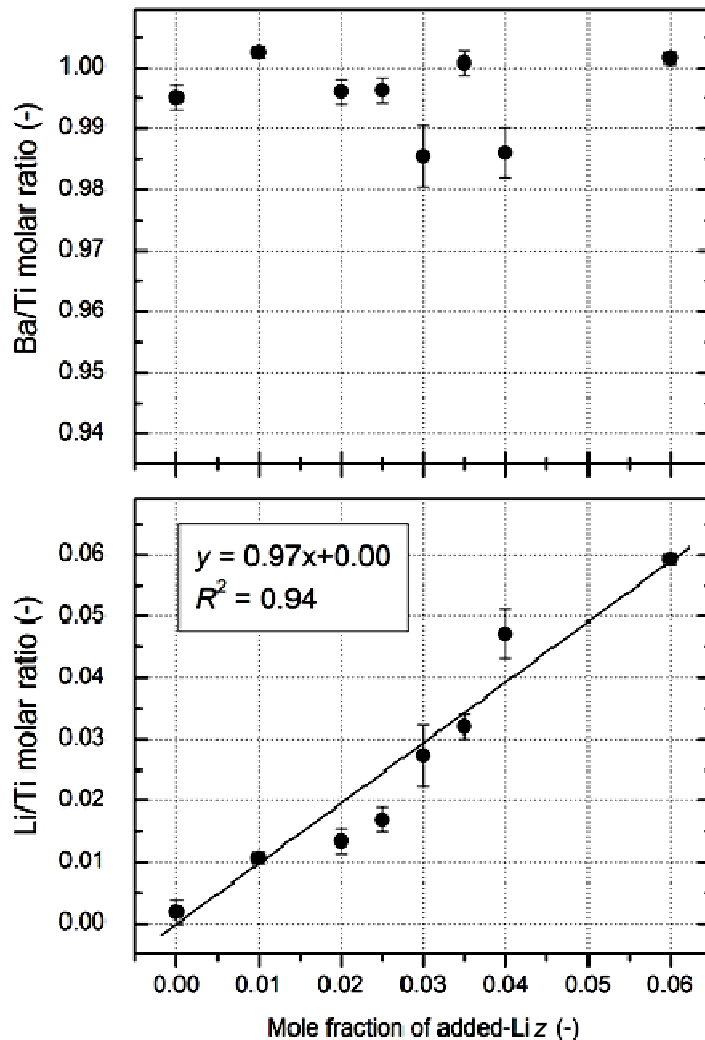
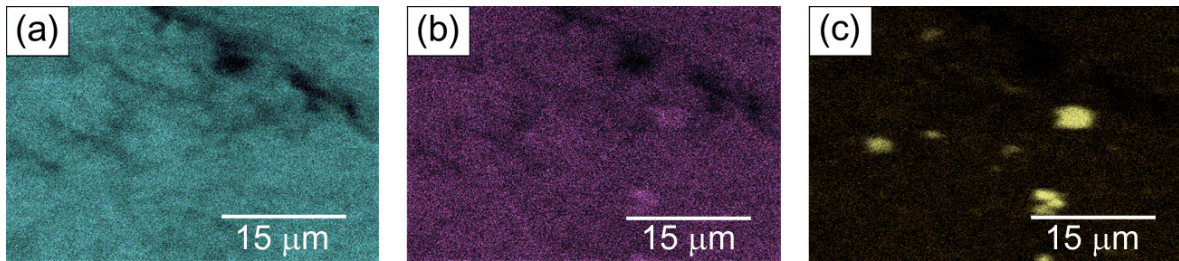


Fig. 2. 41.  $z$ Li-BaTiO<sub>3</sub> 焼結体の Li 添加量に対する(a) Ba/Ti, (b) Li/Ti の ICP 測定結果

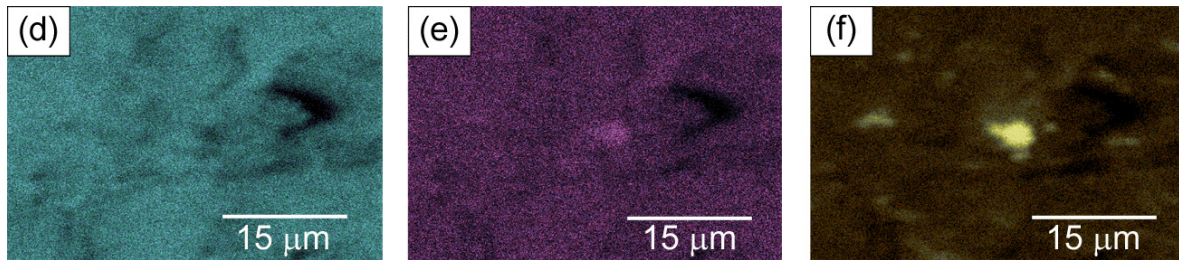


Fig. 2. 41. に、ICP 測定によるリチウム添加量に対する焼結体に含まれる Ba/Ti と Li/Ti の関係をそれぞれ示す。これより、リチウム添加量増加に対して、Ba/Ti はほぼ変わらず 1.00 程度を示し、Li/Ti は線形増加を示し 6 at.% Li 添加に対して Li/Ti = 6 at.% であった。これより、リチウムは焼結により揮発せず焼結体内部にとどまっていることがわかった。さらに、リチウム添加量にかかわらずチタンとバリウム比がほとんど変わっていないことから、リチウムは、Ba と Ti に同時固溶している、または、ほとんど格子内に固溶せずアモルファスで粒界内に存在していることが示唆された。

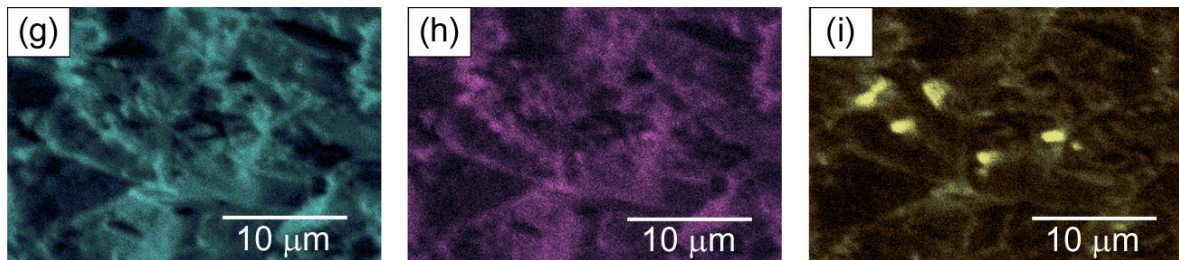
Fig. 2. 42. に、TOF-SIMS によって観察した zLi-BaTiO<sub>3</sub> 焼結体の Ba, Ti, Li イメージマッピングの結果をそれぞれ示す。



0.01Li-BaTiO<sub>3</sub>, (a) Ba イメージ, (b) Ti イメージ, (c) Li イメージ



0.03Li-BaTiO<sub>3</sub>, (d) Ba イメージ, (e) Ti イメージ, (f) Li イメージ



0.06Li-BaTiO<sub>3</sub>, (g) Ba イメージ, (h) Ti イメージ, (i) Li イメージ

Fig. 2. 42. zLi-BaTiO<sub>3</sub> 焼結体の TOF-SIMS イメージマッピング結果

Fig. 2. 41. では、明るい場所がその元素が存在することを示し、すべての元素イメージで暗い場所は、粒界を意味する。Fig. 2. 42. (c), (f), (i)より、リチウム添加量増加に伴い粒界と焼結体表面に存在するリチウムとのコントラストが大きくなった。これより、リチウム量が増加していることが示された。また、焼結体毎に各元素のイメージを比較すると Ba と Ti イメージで明るい場所が Li イメージでも明るいことより、リチウムがバリウムやチタンと同じ結晶格子内に固溶していることがわかる。しかし、Li イメージにおいて、局所的に明るくなっている部分が存在することより、リチウムが粒界内に局所的に存在することが直接的に示された。

Table 2. 9., Fig. 2. 43. に、リチウム添加量に対する圧電特性の関係 ((a) 焼結温度, *Sint. Temp.*, (b) 密度,  $\rho$ , (c) 相対密度,  $\rho'$ , (d) 分極後の比誘電率,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , (e) 体積抵抗,  $R$ , (f) 圧電定数,  $d_{33}$ , (g) 電気機械結合係数,  $k_p$ , (h) 機械的品質係数,  $Q_m$ , (i) 位相, *Phase*) をそれぞれ示す。

Table 2. 9. 各  $z$ Li-BaTiO<sub>3</sub> 焼結体の圧電特性一覧

$z$		0.000	0.010	0.020	0.025	0.030	0.035	0.040	0.060
a	<i>Sint. Temp.</i> (°C)	1300	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100
b	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5.56	5.84	5.71	5.76	5.83	5.79	5.73	5.77
c	$\rho'$ (%)	92.4	97.0	94.9	95.7	96.9	96.2	95.2	95.9
d	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (-)	3270	3125	2716	2480	1744	3229	2759	2475
e	$R$ (10 <sup>8</sup> $\Omega \cdot \text{cm}$ )	4.73	35.0	50.6	61.0	48.3	46.3	53.6	53.5
f	$d_{33}$ (pC/N)	106	123	110	197	260	161	93	148
g	$k_p$ (%)	15.5	13.9	14.3	29.6	43.7	21.6	13.4	20.6
h	$Q_m$ (-)	32	128	137	186	357	99.4	162	189
i	phase (deg.)	-51.0	-0.6	5.0	71.8	84.6	29.5	-1.2	53.2

(a) 焼結温度, *Sint. Temp.*, (b) 密度,  $\rho$ , (c) 相対密度,  $\rho'$ , (d) 分極後の比誘電率,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , (e) 体積抵抗,  $R$ , (f) 圧電定数,  $d_{33}$ , (g) 電気機械結合係数,  $k_p$ , (h) 機械的品質係数,  $Q_m$ , (i) 位相, *Phase*

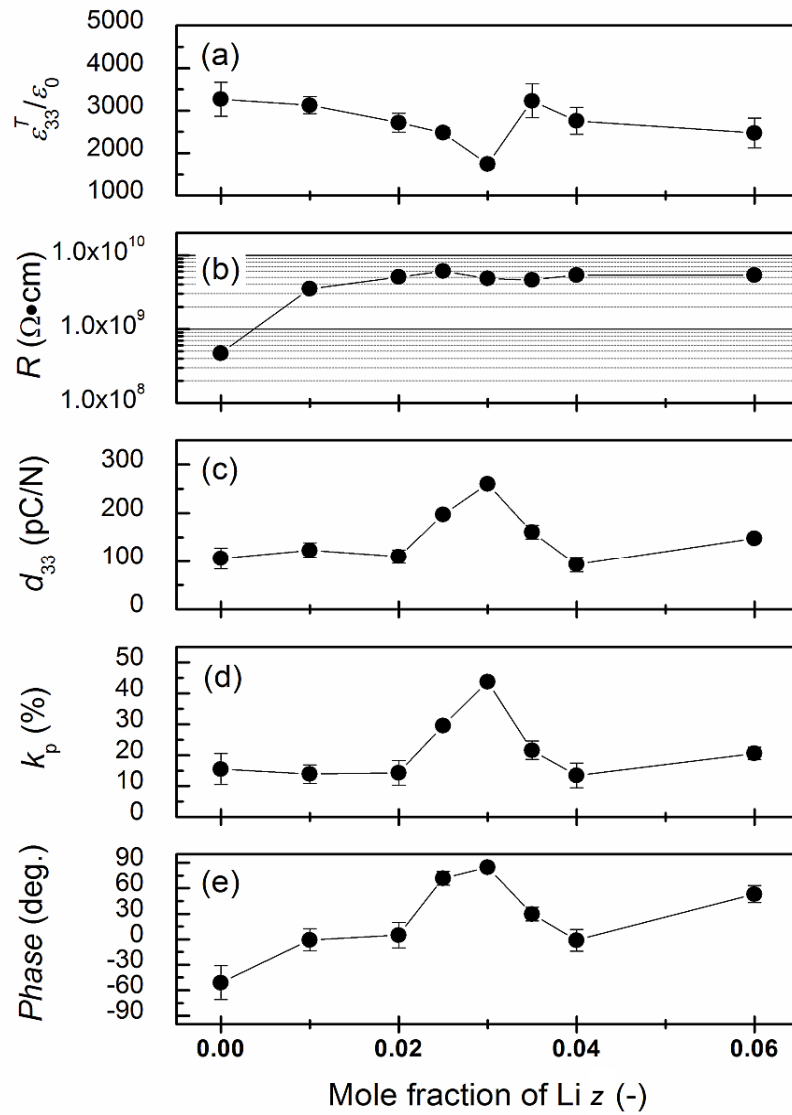


Fig. 2. 43.  $z\text{Li-BaTiO}_3$  焼結体の Li 添加量に対する圧電特性の関係 (a) 分極後の比誘電率,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , (b) 体積抵抗,  $R$ , (c) 圧電定数,  $d_{33}$ , (d) 電気機械結合係数,  $k_p$ , (e) 位相,  $Phase$

Fig. 2. 43. より、リチウム添加量増加に伴い比誘電率は減少し、 $z = 0.03$  で最小値 1744 をとった後増加した。一方、体積抵抗、圧電定数、電気機械結合係数、位相は増加し、 $z = 0.03$  でそれぞれ最大値  $4.83 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ , 260 pC/N, 43.7%, 84.6° をとった後減少した。一般的に、圧電定数と比誘電率は相関関係を持ち、以下の式で表される<sup>[11]</sup>。

$$d_{33} \propto k_p \sqrt{\epsilon_{33}^T / \epsilon_0} \quad (2. 1.)$$

この式より、圧電定数は (比誘電率)<sup>1/2</sup> に比例するが、本実験結果では異なる傾向を示した。位相は分極特性を示す指標で有り、90° に近づくほど分極操作後のドメインの向きがそろっていることを意味する。よって今回の圧電特性向上の原因は、自発分極の改良による比誘電率向上によるものではなく、リチウム添加により絶縁性が改善されたため、分極特性が改善され、圧電特性が向上したものとする。しかし、リチウム添加量を増やしすぎると抵抗値は下がらなかったものの XRD で観測されないような微量な不純物が析出してしまい、分極特性を低下させ、圧電特性が減少したものとする<sup>[12, 13]</sup>。

Fig. 2. 44. に、 $z\text{Li-BaTiO}_3$  焼結体の温度に対する比誘電率変化をそれぞれ示す。これより、比誘電率のピークから算出したキュリー点 ( $T_c$ ) は、リチウム添加量によらず 130°C であった。一般的に、圧電定数 ( $d_{33}$ ) とキュリー点 ( $T_c$ ) はトレード-オフの関係を示し、圧電定数の増加に対しキュリー点は減少する。Yang 等の報告<sup>[4]</sup>によると、フッ化リチウム (LiF) を 4 at.% 添加した  $\text{BaTiO}_3\text{-xLiF}$  において、圧電定数 ( $d_{33}$ ) が 270 pC/N へと向上したものの、キュリー点 ( $T_c$ ) は 70°C まで減少した。これは、リチウムが結晶格子内にドーピングされ、自発分極が改良されことによる圧電特性の改善に由来する。一方、本実験で合成した  $z\text{LiF-BaTiO}_3$  は、粒界内リチウムが分極特性を改善したことによる圧電特性の改善であるため、3 at.% Li 添加によって、圧電定数 ( $d_{33} = 260$  pC/N) が向上したのにも関わらず、キュリー点 ( $T_c = 130^\circ\text{C}$ ) を維持することに成功した。



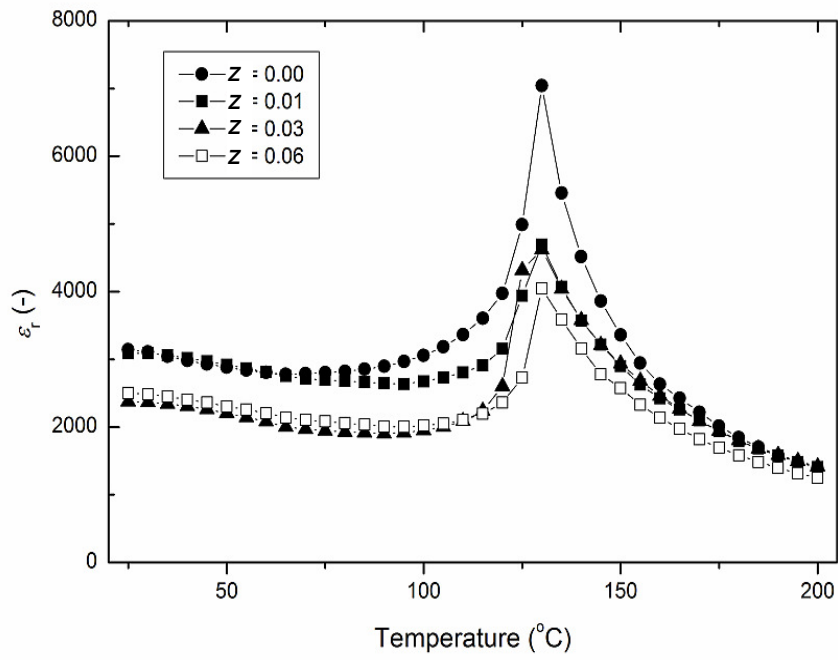


Fig. 2. 44.  $z\text{Li-BaTiO}_3$  焼結体の温度に対する比誘電率変化

## 2. 5. 結言

第2章では、ソルボサーマル法を用いてリチウムドープチタン酸バリウムの合成を行った。リチウムの固溶サイトを変えた(Ba<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>)TiO<sub>3-x/2</sub>、Ba(Ti<sub>1-y</sub>Li<sub>y</sub>)O<sub>3-3y/2</sub>、*z*Li-BaTiO<sub>3</sub>をそれぞれ合成し、特性の違いを検討することで以下の知見を得た。

- 1) ソルボサーマル法をもちいてリチウムドープチタン酸バリウム (Li < 6at.%) 単一相の合成に成功した。
- 2) 粒径 50-100 nm の単分散微粒子が得られた。
- 3) 焼結前、粉末の段階ではリチウム固溶サイトによる粒径等の特性の違いはほとんど現れなかった。
- 4) これまで推測にとどまっていたリチウムの存在場所を特定した。リチウムは大部分が粒界に存在し、Ba サイト、Ti サイトの順で固溶しづらくなる。
- 5) 粒界に存在するアモルファスリチウムと高結晶化度微粒子により、焼結特性が向上し 1100°C と比較的低い焼結温度にもかかわらず、高い焼結密度を達成した。
- 6) 粒界にリチウム添加を狙った *z*Li-BaTiO<sub>3</sub> において、高い圧電特性 ( $d_{33} = 260$  pC/N,  $k_p = 43.7\%$  @  $z = 0.03$ ) を得たにもかかわらずキュリー点を 130°C に維持することに成功した。
- 7) *z*Li-BaTiO<sub>3</sub> においても、粒界だけではなく一部リチウムが格子内に固溶していることを直接的に確認。
- 8) 過去の結果<sup>[2]</sup>においても密度だけではなく、リチウムが作用することで圧電特性を向上させていたことが示された。

## 参考文献

- [1] Shujun Zhang et al., *J Electroceram*, **19**, 251 (2007)
- [2] 高畠 康太(A7GM1317), 平成20年度東北大学大学院修士論文 (2009)
- [3] Xie HY et al., *Mater. Res. Bull.*, **45**, 1345 (2010)
- [4] Wei-Gang yang et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 899 (2012)
- [5] 和田 信之. ナノマテリアル工学大系 (第一巻ニューセラミックスガラス)、フジテクノシステム
- [6] W. L. Zhong et al., *Phys. Rev. B* Vol. **50**, 698 (1994)
- [7] S. Lee et al., *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 111904 (2008)
- [8] S. Lee et al., *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 132903 (2008)
- [9] D. Berlincourt, *Ultrasonic Transducer Materials*, Ch. 2 (1971)
- [10] H. Jaffe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 494 (1958)
- [11] 日本電子材料工業会標準規格 EMAS-6100
- [12] Kang S. B. et al., *Appl. Phys. Lett.* 75. 2644 (1999)
- [13] Noguchi Y et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 44. L570 (2005)

## 第3章 Mn, Ca 共ドーブ Li-BaTiO<sub>3</sub> 圧電体の 圧電・温度特性改善

### 3. 1. 緒言

第2章の各  $z$ Li-BaTiO<sub>3</sub> 焼結体の圧電特性一覧を Table3.1.に示す。これより、粒界にリチウムを添加した  $z$ Li-BaTiO<sub>3</sub> 単一相の合成に成功し、 $z = 0.03$  において、キュリー点を 130°C に維持したまま、 $d_{33} = 260$  pC/N,  $k_p = 43.7\%$  と高い圧電特性を獲得することに成功した。しかし、製品化を考えた場合、キュリー点が 130°C では不十分である。また、機械的品質係数  $Q_m$  は 300 を境に、ハード材とソフト材に分類される。超音波振動子などの共振現象を利用して駆動する製品に用いられる場合、 $Q_m$  が高いことが求められる。例としてハード材のひとつ PZT-4 では 500 程度の値となっている。一方、アクチュエータなどの大きな変位を必要とする製品に用いられる場合、 $Q_m$  が低いことが望ましく、代表的なソフト材である PZT-5 では 75 程度の値である。合成したリチウムドーブチタン酸バリウムの  $Q_m$  が 357 ( $z = 0.03$ ) であるため、ハード材利用を考えた場合、さらなる  $Q_m$  の増加が要求される。

Table 3. 1. 各  $z$ Li-BaTiO<sub>3</sub> 焼結体の圧電特性一覧

$z$		0.000	0.010	0.020	0.025	0.030	0.035	0.040	0.060
a	<i>Sint. Temp.</i> (°C)	1300	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100
b	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5.56	5.84	5.71	5.76	5.83	5.79	5.73	5.77
c	$\rho'$ (%)	92.4	97.0	94.9	95.7	96.9	96.2	95.2	95.9
d	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (-)	3270	3125	2716	2480	1744	3229	2759	2475
e	$R$ (10 <sup>8</sup> $\Omega \cdot \text{cm}$ )	4.73	35.0	50.6	61.0	48.3	46.3	53.6	53.5
f	$d_{33}$ (pC/N)	106	123	110	197	260	161	93	148
g	$k_p$ (%)	15.5	13.9	14.3	29.6	43.7	21.6	13.4	20.6
h	$Q_m$ (-)	32	128	137	186	357	99.4	162	189
i	phase (deg.)	-51.0	-0.6	5.0	71.8	84.6	29.5	-1.2	53.2

(a) 焼結温度, *Sint. Temp.*, (b) 密度,  $\rho$ , (c) 相対密度,  $\rho'$ , (d) 分極後の比誘電率,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , (e) 体積抵抗,  $R$ , (f) 圧電定数,  $d_{33}$ , (g) 電気機械結合係数,  $k_p$ , (h) 機械的品質係数,  $Q_m$ , (i) 位相, *Phase*

チタン酸バリウム系では、キュリー点は正方晶系から立方晶系への相転移温度に対応する。Fig. 3. 1. に、Hennings 等によって報告された  $\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y(\text{Ti}_{0.97}\text{Zr}_{0.03})\text{O}_3$  の結晶相系状態図を示す<sup>[1]</sup>。これより、カルシウム量増加に伴い正方晶領域は増加を示した。そこで  $z\text{Li-BaTiO}_3$  にカルシウムを固溶することでキュリー点の改善を試みた。また、機械的品質係数はドメイン壁の移動に関係している。『1. 6. 1. 2. アクセプタ添加』より、 $z\text{Li-BaTiO}_3$  の Ti サイトに 2 価のマンガンをドーブし酸素空孔を造り、ドメイン壁の移動を抑制 (ドメインピンング) することで、これによって機械的品質の向上を試みた。しかし、多数の元素を添加した場合、圧電特性の急激な劣化が起こるため、固溶元素の最適量を検討することも重要となってくる。

そこで、本実験では、 $z\text{Li-BaTiO}_3$  に  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Mn}^{2+}$  の固溶を試み、温度特性と機械的品質係数の改善を行い、それぞれの最適固溶量の検討を行った。その結果、カルシウム固溶による誘電特性向上、 $\text{Mn}^{2+}$  の最適固溶サイトと焼結特性および圧電特性が改善する最適組成比について重要な知見が得ることができた。本章ではそれらの結果について述べる。

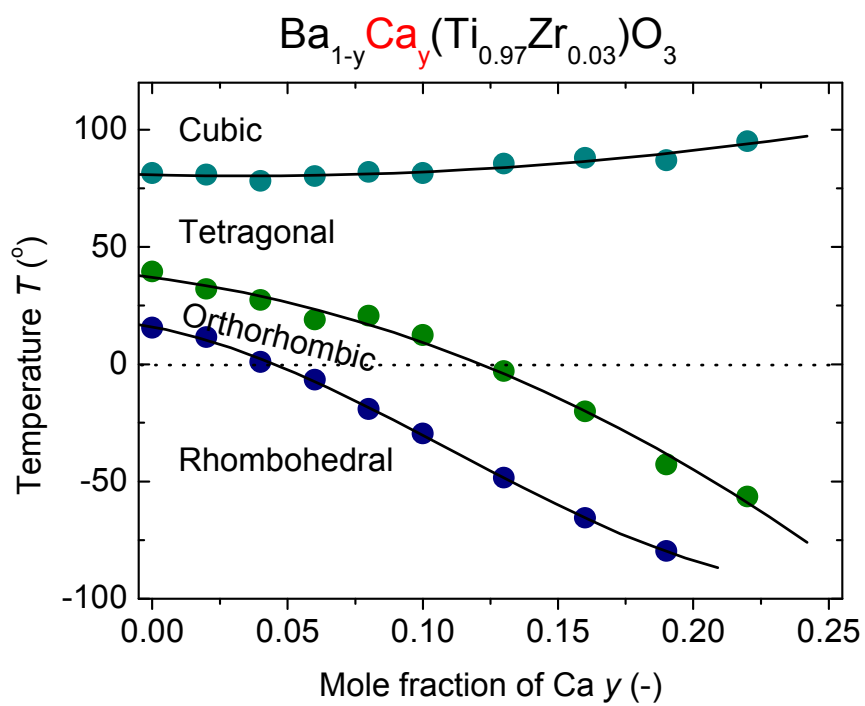


Fig. 3. 1.  $\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y(\text{Ti}_{0.97}\text{Zr}_{0.03})\text{O}_3$  の結晶相系状態図

### 3. 2. Li-BaTiO<sub>3</sub> 特性に対する Ca 固溶の影響

これまでにカルシウムをチタン酸バリウムにドープし、誘電特性について議論した報告例はあるものの、圧電特性まで評価した報告はほとんどない。Fig. 3. 2. に、和久等<sup>[2]</sup>や Yoon 等<sup>[3]</sup>によって報告されたカルシウムドープチタン酸バリウムの誘電率温度特性結果をそれぞれ示す。この結果より、Fig. 3. 2. (a) では、カルシウム固溶量増加に伴いキュリー点は減少し、Fig. 3. 2. (b) では、キュリー点は増加傾向を示した。このように過去2種類の報告がされてきたが、現在では、Ti サイトにカルシウムがドープされることで、キュリー点が減少する報告例<sup>[3, 4]</sup>が多くあげられている。よって、Fig. 3. 2. (a) は、カルシウムが Ti サイトに固溶されていると推測する。本節では、キュリー点の増加を期待し、カルシウムを Ba サイトに固溶した 0.03Li-(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> を合成し、これまで報告されていなかった圧電特性に付いても評価を行った。

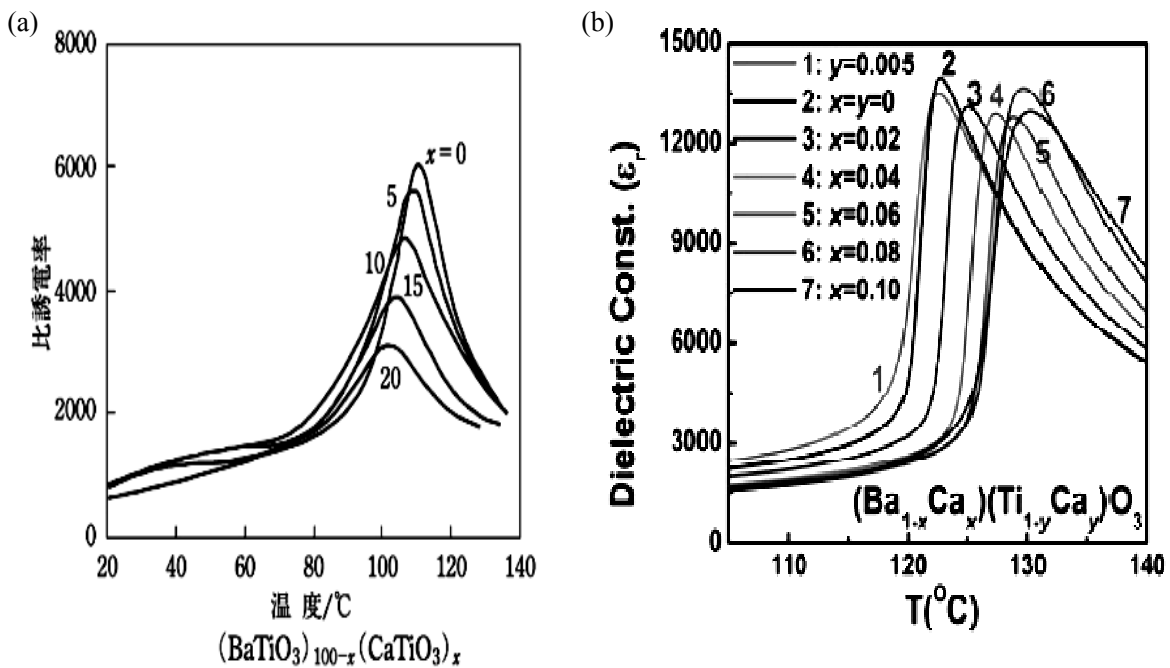


Fig. 3. 2. Ca ドープ BaTiO<sub>3</sub> における誘電率の温度変化例<sup>[2, 3]</sup>

### 3. 2. 1. 実験方法

#### 3. 2. 1. 1. 試薬

本節で使用した試薬を以下に示す。

- Ba(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O (特級) / 関東化学(株) (98.0%)
- Ca(OH)<sub>2</sub> (特級) / 関東化学(株) (96.0%)
- Ti(iPrO)<sub>4</sub> / 関東化学(株) (97.0%)
- Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (鹿特級) / 関東化学(株) (99.0%)
- NH<sub>3</sub> aq. (特級) / 関東化学(株) (15.8 mol/L)
- i-PrOH (特級) / 関東化学(株) (99.7%)
- BaTiO<sub>3</sub> (BT-05) / 堺化学工業(株)
- 金ペースト (TR1301) / 田中貴金属(株)

#### 3. 2. 1. 2. 装置

本節で使用した装置を以下に示す。

- 電子天秤 (GR300) / AND Co.
- 回転溶解反応機 (RDV-TM2) / 三愛化学(株)
- 攪拌機 (RCN-7D) / EYELA Co.
- 遠心分離器 (H-1500DR) / コクサン(株)
- 真空乾燥装置 (AVO-310) / アズワン(株)
- 電気炉 (YF-120-SP / SB-1415) / ヤマダデンキ(株) / MOTOYAMA (株)
- 耐電圧試験器 (TOS5000) / KIKUSUI Co.
- ステンレスヒータ (SUS316) / アズワン(株)
- デジタルマルチ温調器 (TXN700B) / アズワン(株)

#### 3. 2. 1. 3. 粒子合成 (ソルボサーマル法、0.03Li-(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>)

粒子の合成は、『2. 2. 1. 実験方法』と同様の装置・手順で行った。Ca 源として Ca(OH)<sub>2</sub> (特級) / 関東化学(株) (96.0%) を用いた。はじめに、100 ml テフロン容器に、10 個のテフロンボール(直径: 7/16 インチ)を入れた。その後、Table 3. 2. に示す仕込み量で Ti(i-PrO)<sub>4</sub>、i-PrOH、Ba(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> aq. をこの順番でそ



れぞれ加え、密封し、回転溶解反応装置を用いて 100 rpm、200 °C、12 h 反応させた。反応後、洗浄を行わず、真空エバポレーターで溶媒を蒸発させた後、真空乾燥機で 60°C、1 晩乾燥させた。最後に、600°C、1 h のか焼を行い カルシウム-リチウム共ドーブチタン酸バリウム 0.03Li-(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> ( $x = 0.00-0.09$ ) を得た。

Table 3. 2. 出発原料の仕込一覧

0.03Li - (Ba <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> )TiO <sub>3</sub> $x$	Ti(i-PrO) <sub>4</sub>		Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O		Ca(OH) <sub>2</sub>		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		NH <sub>3</sub> aq.		H <sub>2</sub> O	i-PrOH
	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	Vol. / [ml]	[mmol]	Vol. / [ml]	Vol. / [ml]
0	11.369	40.0	12.618	40.0	0	0	0.0443	0.6	7	15.8	10	30
0.03			12.240	38.8	0.0889	1.2						
0.06			11.861	37.6	0.1778	2.4						
0.09			11.483	36.4	0.2667	3.6						

### 3. 2. 1. 4. 焼結体の作製

焼結体の作製は、『2. 3. 1. 実験方法』と同様の試薬・装置・手順で行った。2.0 g カルシウム-リチウム共ドーブチタン酸バリウム粉末を直径  $\phi 20$  mm の金型に封入し、一軸加圧を 25 MPa、5 min 行い円板状の成型体を作製した。その成型体を、静水等方加圧成型 (CIP) を用いて 210 MPa で 15 min 加圧処理した。その後、得られた成型体に電気炉を用いて、大気中、1100°C、2 h の熱処理をおこない焼結体を得た。得られた焼結体の厚さ  $t$  が直径  $d$  の  $1/15$  ( $= t/d$ ) となるよう切断と研磨を行った。さらに、その焼結体両表面に金ペースト塗布し、800°C、20 min で焼き付け、金電極とした。その後、80°C シリコンオイルバス中、焼結体両端に 1.0-3.5 kV/mm の直流電界を 30min 加え、分極操作を行った。

### 3. 2. 2. 結果及び考察

Fig. 3. 3. に、得られた粒子の粉末 X 線回折測定結果を示す。これより、得られたサンプルはすべてペロブスカイト構造を有するチタン酸バリウム単一相であり、不純物相は確認されなかった。 $2\theta \approx 45^\circ$ を確認すると正方晶系を示す 002 と 200 のピーク分離が確認できなかったことから、2 章同様、粒子の段階では得られたサンプルの結晶系は立方晶系であった。さらに、カルシウムの固溶量にかかわらず回折ピーク位置がシフトしておらず、しかし、不純物ピークも確認できなかったことから、カルシウ

ムは結晶格子内に固溶されておらず、アモルファス状態で粒界に存在しているものとする。

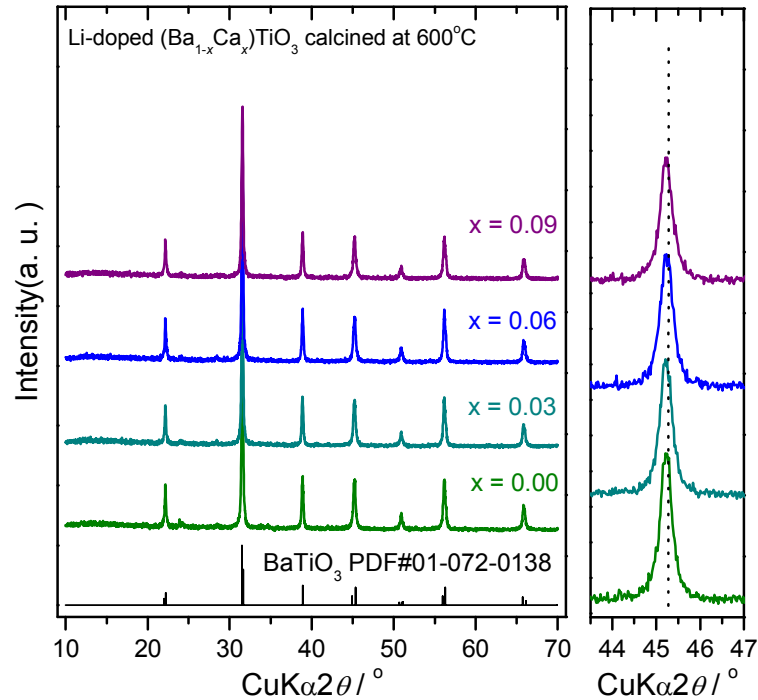


Fig. 3. 3. 0.03Li-(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 粒子の XRD 測定結果

Fig. 3. 4. に、得られた粒子の TEM 写真をそれぞれ示す。これまでと同様、得られた粒子は、分散性が良く、粒径: 50-100 nm であった。0.03Li-BaTiO<sub>3</sub> では、粒径 50 nm 程度の粒子以外に粒径 100 nm 程度の粒子も存在した。しかしカルシウムをドープした 0.03Li-(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 粒子では、粒径 50nm 程度の粒子のみであり、カルシウムドープにより粒子サイズの均一性の向上が示された。これは、多量の Ba<sup>2+</sup> イオンや Ti<sup>4+</sup> イオンに対して少量の Ca<sup>2+</sup> イオンが粒成長を抑制したものとする。

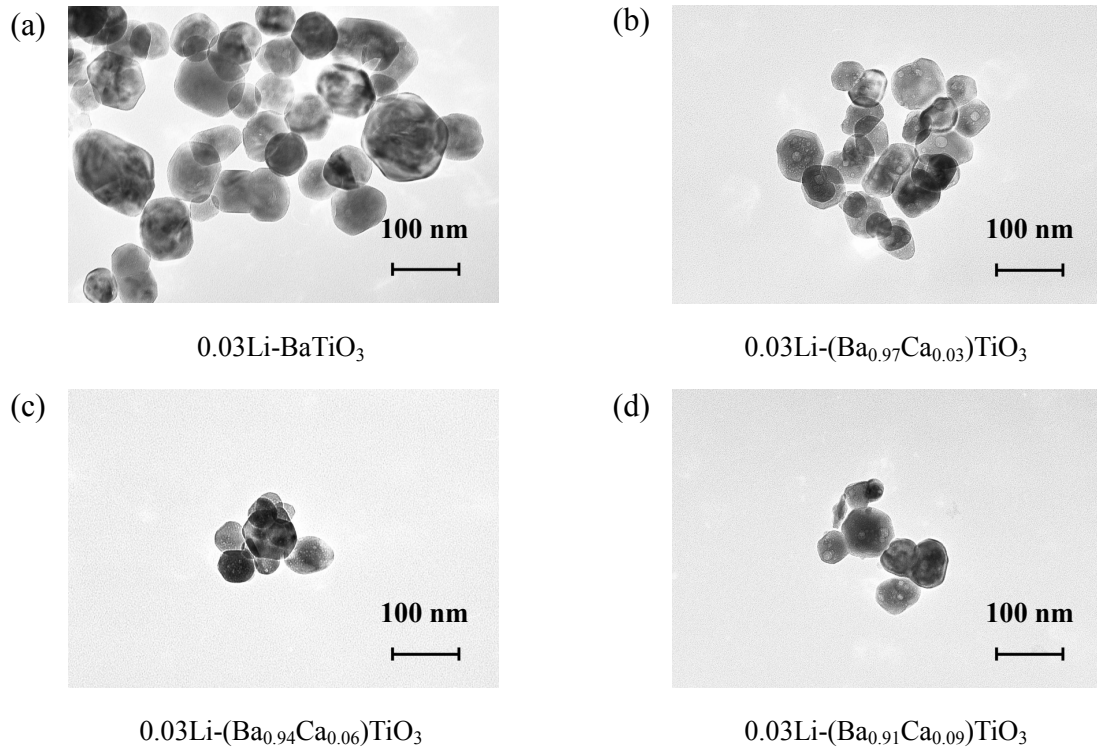


Fig. 3. 4. 0.03Li ドープ(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> の TEM 写真

Fig. 3. 5. に、焼結体表面に行った各 0.03Li-(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 焼結体の XRD 結果を示す。各焼結体の主相はすべてチタン酸バリウムであったものの、カルシウムを 9 at.% 添加することで、不純物相である炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) が析出した。このことより、本実験方法で作製した 0.03Li-(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 焼結体のカルシウム固溶限界は 9 at.% より小さいことが示された。また、これまでと同様、 $2\theta \approx 45^\circ$  のピークが(002)と(200)を示すふたつのピークに分離し、焼結によって立方晶系から正方晶系へ相転移したことを確認した。さらに、カルシウム固溶量増加に伴い回折ピークが高角側にシフトした。このシフトは結晶格子定数の減少を意味する。この格子定数変化を詳細に調べるため、リートベルト解析を行い求めた各組成における格子定数をそれぞれ Fig. 3. 6. に示す。Fig. 3. 6. (c)より、確かに、カルシウム固溶量増加によって格子体積は減少傾向を示した。Table 3. 3. よりバリウムのイオン半径 (1.61 Å, CN: 12) は Ca のイオン半径 (1.34 Å, CN: 12)より大きく、チタンのイオン半径 (0.61 Å, CN: 6) はカルシウムのイオン半径 (1.00 Å, CN: 6) より小さい。さらに、Fig. 3. 3. より、粒子の段階ではカルシウムの固溶が確認出来なかったことから、焼結中にカルシウムが Ba サイトに固溶したものとする。また、Fig. 3. 6. (a) と (b) を比較すると、a 軸より c 軸の方がカルシウム

固溶量に対する格子定数の減少が小さく、正方晶性の増加が示された。

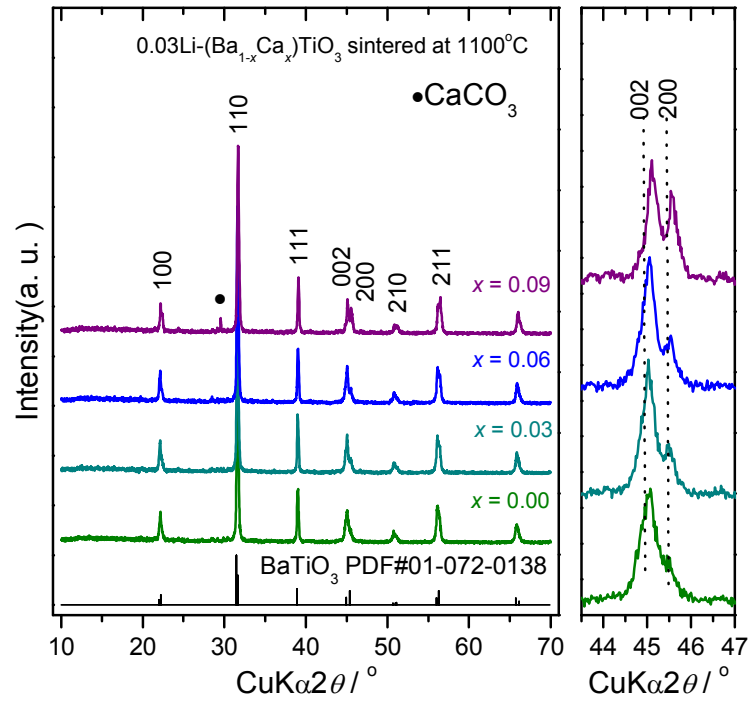


Fig. 3. 5. 0.03Li-(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 焼結体の XRD 測定結果

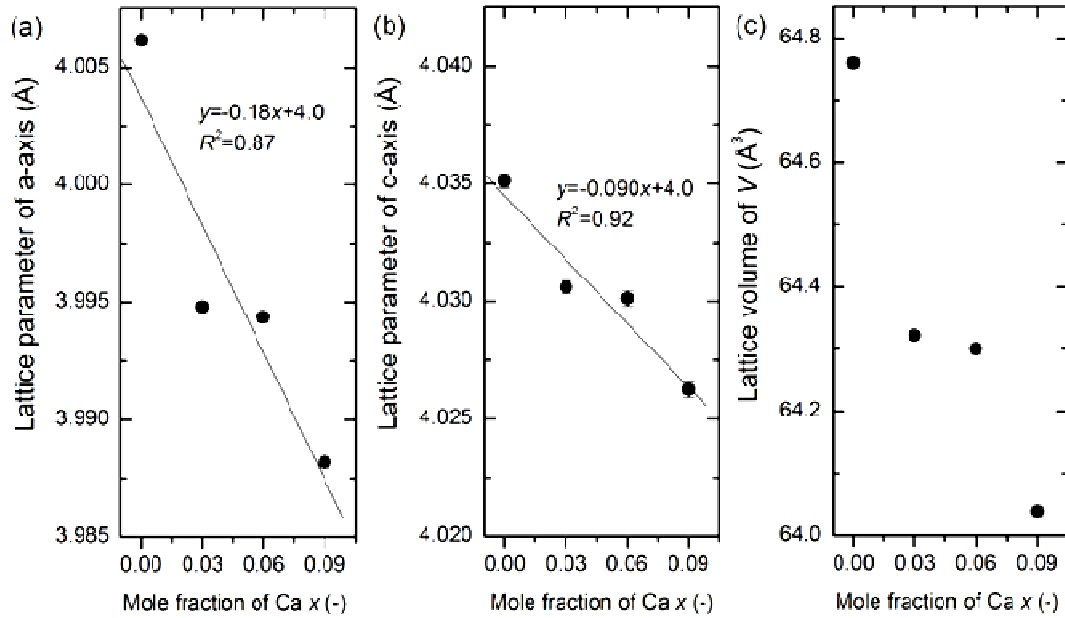


Fig. 3. 6. 0.03Li-(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 焼結体の Ca 固溶量に対する格子定数変化

Table 3. 3. 各元素のイオン半径一覧

配位数	12		6				
元素名	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Ti <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>
イオン半径 (Å)	1.61	1.34	0.61	0.67	1.00	1.40	1.30

Fig. 3. 7. に、0.03Li-(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> ( $x = 0.00, 0.09$ )粉末の示差熱・熱重量測定結果を示す。これより、カルシウム固溶の有無にかかわらず同様の重量減少挙動を示した。400°C までの重量減少は表面及び格子内に含まれていた H<sub>2</sub>O の揮発であり、800°C 付近の重量減少は、XRD に測定されなかったアモルファス BaCO<sub>3</sub> が熱分解し、CO<sub>2</sub> が揮発したものとする。0.03Li-(Ba<sub>0.91</sub>Ca<sub>0.09</sub>)TiO<sub>3</sub> においても、重量増加がなかったことから、Fig. 3. 5. で確認された炭酸カルシウムは、焼結中にカルシウムイオンが炭酸イオンと結びついた (式 3. 1.) のではなく、元々存在した CaCO<sub>3</sub> (低結晶化度) が焼結により結晶成長したものとする。

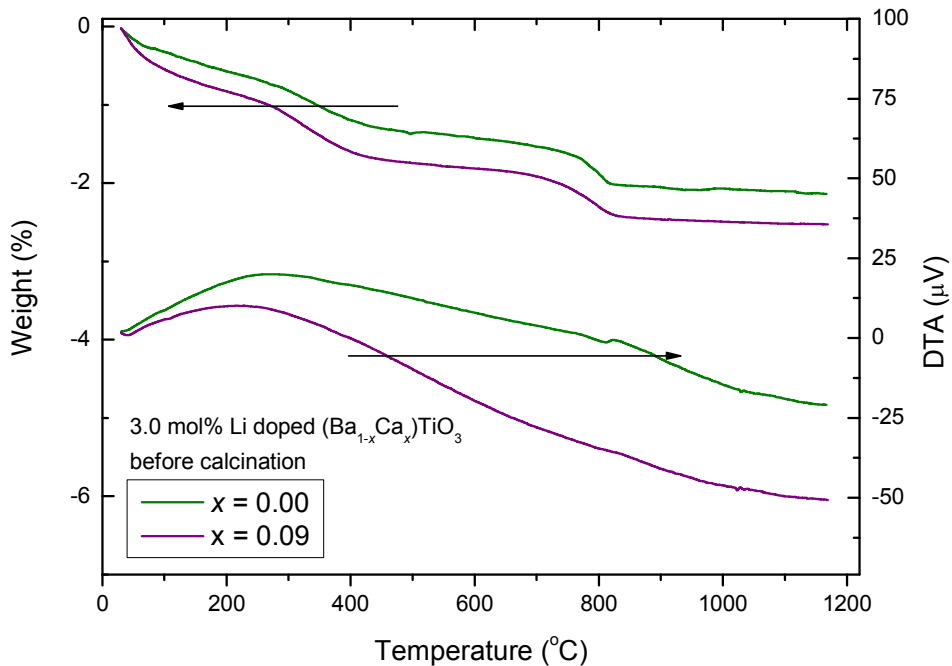
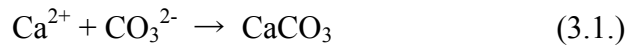
Fig. 3. 7. 0.03Li-(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 粒子の示差熱・熱重量測定結果

Fig. 3. 8. に、0.03Li-(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 焼結体の破断面 SEM 写真をそれぞれ示す。これより、カルシウムを固溶したすべてのサンプルで相対密度 > 95%であり、粒径: 2μm 程度の粒子が密に詰まっていた。焼結温度 1100°C, 2 h の焼結条件では、カルシウム固溶量による影響は現れなかった。また、0.03Li-(Ba<sub>0.91</sub>Ca<sub>0.09</sub>)TiO<sub>3</sub> より、XRD で観測された炭酸カリウム粒子は確認することができなかった。

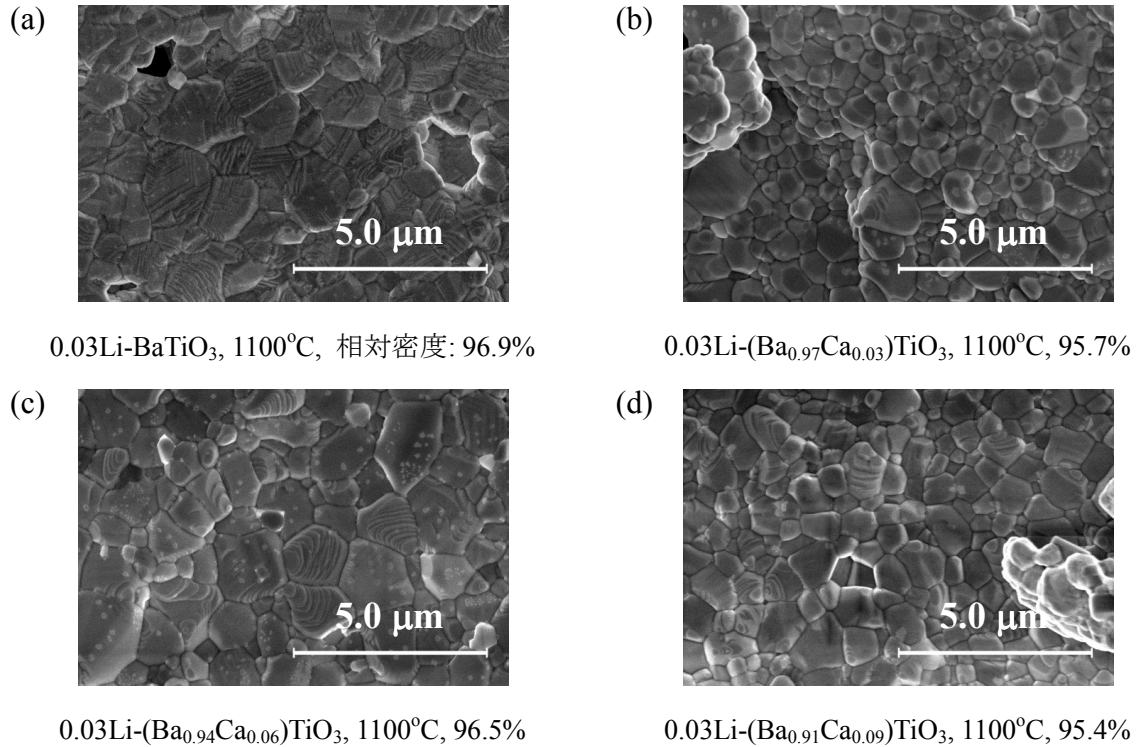


Fig. 3. 8. 0.03Li-(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 焼結体破断面 SEM 写真

Fig. 3. 9. - 3. 13. に各焼結体の温度に対する比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) と誘電損失 ( $\tan\delta$ ) の関係をそれぞれ示す。カルシウム固溶量によらずすべてのサンプルにおいて、これまでと同様、温度上昇に伴い比誘電率は増加し、最大値をとった後減少した。また、カルシウムを固溶したどの焼結体においても、測定周波数に対する比誘電率が同様の値を示したことから、半導体化は起こっていないものとする。Fig. 3. 13. より、比誘電率曲線のピークから算出されるキュリー点は、カルシウム固溶量によらず 130°C 程度であり、期待した結果には至らなかった。しかし、室温から 75°C までにおける比誘電率変化に違いが現れた。ここで、比誘電率変化  $\Delta\epsilon_r$  を以下の式 3. 2. で定義する。

$$\Delta\epsilon_r = \frac{\epsilon_{r,\text{Max}} - \epsilon_{r,\text{min}}}{(\epsilon_{r,\text{Max}} + \epsilon_{r,\text{min}})/2} \times 100 \quad (25^\circ\text{C} < T < 75^\circ\text{C}) \quad (3. 2.)$$

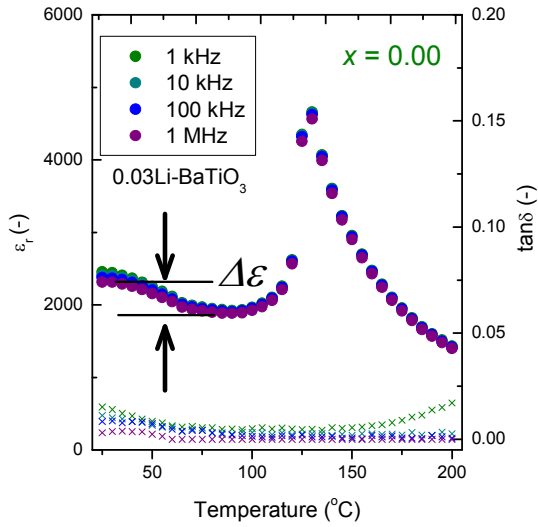


Fig. 3. 9. 0.03Li-BaTiO<sub>3</sub> 焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失の関係

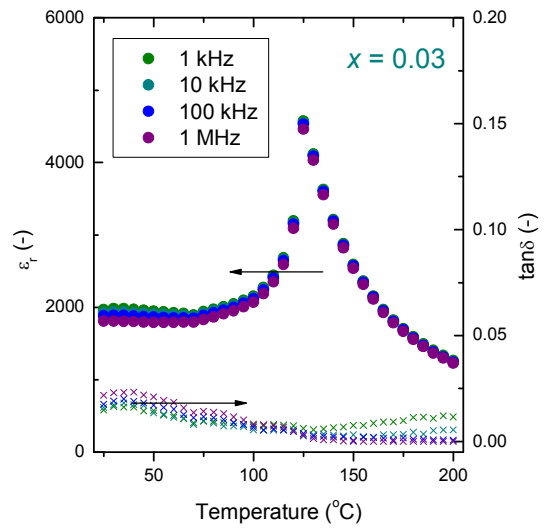


Fig. 3. 10. 0.03Li-(Ba<sub>0.97</sub>Ca<sub>0.03</sub>)TiO<sub>3</sub> 焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失の関係

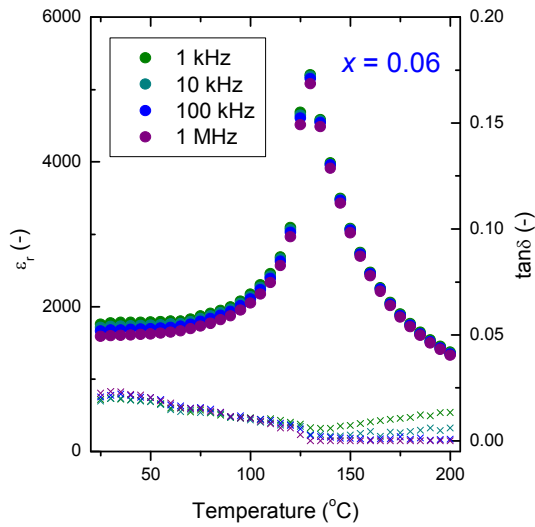


Fig. 3. 11. 0.03Li-(Ba<sub>0.94</sub>Ca<sub>0.06</sub>)TiO<sub>3</sub> 焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失の関係

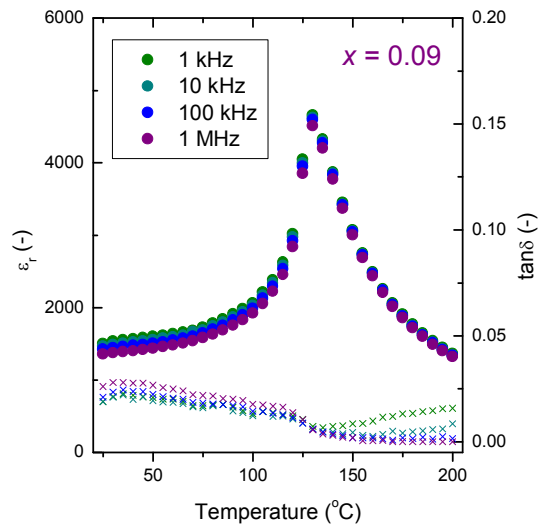


Fig. 3. 12. 0.03Li-(Ba<sub>0.91</sub>Ca<sub>0.09</sub>)TiO<sub>3</sub> 焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失の関係

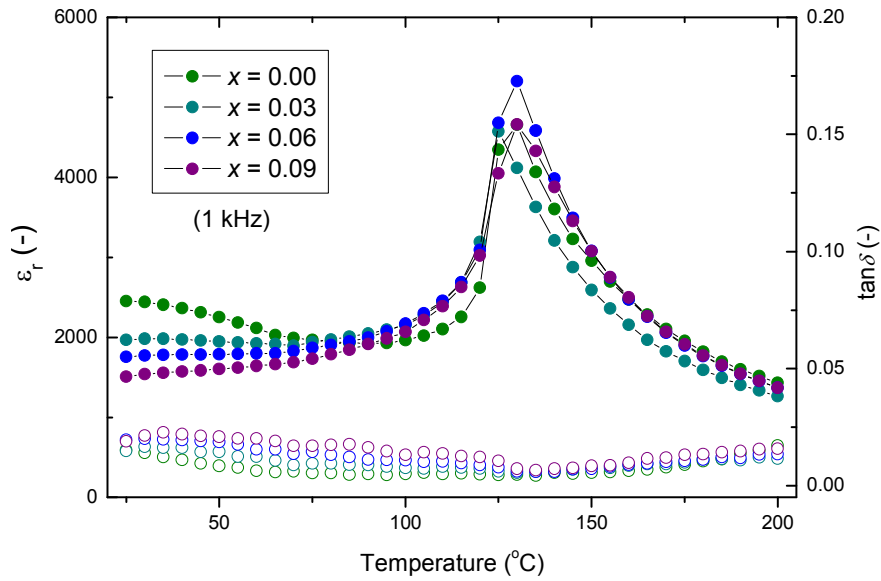

 Fig. 3. 13. 0.03Li-(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失の関係

 Table 3. 4. 0.03Li-(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> の誘電率変化一覧

$x$	$\Delta\epsilon_r$ (%)
0.00	22.0
0.03	4.52
0.06	8.50
0.09	13.9

式 3. 2. より、得られた $\Delta\epsilon_r$ を Table 3. 4. に示す。Fig. 3. 13.より、25°C 付近の比誘電率は、カルシウム固溶量に伴い減少傾向を示した。その結果、 $x = 0.03$  において誘電率変化が最小値をとり、 $\Delta\epsilon_r = 4.52\%$ となった。この原因は、Fig. 3. 1. の状態図より、0°C 付近に存在する斜方晶-正方晶の相転移に伴う誘電率ピークが、カルシウムの固溶によりさらに低温側へシフトしたためと考える。比誘電率変化が小さいほど、安定しており製品化に有利とされている。



Table 3. 5. に、各焼結体の圧電特性一覧として焼結温度 (*Sint. Temp.*)、焼結体密度 ( $\rho$ )、相対密度 ( $\rho'$ )、分極後の比誘電率 ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )、圧電定数 ( $d_{33}$ )、電気機械結合係数 ( $k_p$ )、機械的品質係数 ( $Q_m$ )、位相 (*Phase*) をそれぞれ示す。これより、カルシウムを固溶したところ位相は低下し、それぞれ 25.4°、7.67°、33.7° となった。また、圧電定数もすべて 100 以下の 85 pC/N、82 pC/N、74 pC/N であった。Fig. 3. 6. の格子定数変化より、カルシウム固溶量増加に伴い正方晶性 ( $c/a$ ) は増加しているため、本来であれば圧電定数は増加するはずである。本実験結果のように圧電定数が低下した理由は、Fig. 3. 5. の XRD 結果から  $x = 0.09$  で観測された CaCO<sub>3</sub> 相が、XRD で観測されないだけで  $x = 0.03$  や  $0.06$  にも存在し、その不純物相が分極操作を阻害したため、圧電特性が劣化したものと考えたため、次に 3. 3. の実験を行った。

Table 3. 5. 各 0.03Li-(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 焼結体の圧電特性一覧

$z$		0.00	0.03	0.06	0.09
a	<i>Sint. Temp.</i> (°C)	1100	1100	1100	1100
b	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5.83	5.71	5.71	5.60
c	$\rho'$ (%)	96.9	95.7	96.5	95.4
d	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (-)	1744	1914	-	1386
e	$d_{33}$ (pC/N)	260	85	82	74
f	$k_p$ (%)	43.7	15.2	12.7	14.3
g	$Q_m$ (-)	357	186	156	220
h	phase (deg.)	84.6	25.4	7.67	33.7

(a) 焼結温度, *Sint. Temp.*, (b) 密度,  $\rho$ , (c) 相対密度,  $\rho'$ , (d) 分極後の比誘電率,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , (e) 圧電定数,  $d_{33}$ , (f) 電気機械結合係数,  $k_p$ , (g) 機械的品質係数,  $Q_m$ , (h) 位相, *Phase*

### 3. 3. Ba・Ca 不足 Li-(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub> の合成と特性評価

前節より、カルシウムを固溶することでキュリー点は改善されなかったものの、比誘電率変化 ( $\Delta\epsilon_r$ ) を抑えることに成功した。しかし、正方晶性の結果に反して圧電定数は劣化を示した。これは、結晶や非結晶状態で存在している炭酸カルシウムが分極操作を阻害したことによるものと考えた。

そこで、本節では、Ba や Ca を不足させた  $0.03\text{Li}-(\text{Ba}_{0.95(1-y)}\text{Ca}_y)\text{TiO}_{3-\delta}$  や  $0.03\text{Li}-(\text{Ba}_{1-z}\text{Ca}_{0.95z})\text{TiO}_{3-\delta}$  を合成し、それぞれの特性評価を行い、圧電定数の改善を試みた。

#### 3. 3. 1. 実験

試薬や装置、粒子の合成、焼結体の作製は“3. 2. Li-BaTiO<sub>3</sub> 特性に対する Ca 固溶の影響”と同様の方法で行った。Table 3. 6., 3. 7. に出発原料の仕込一覧を示す。粒子の合成は、『2. 2. 1. 実験方法』と同様の試薬・装置・手順で行った。はじめに、100 ml テフロン容器に、10 個のテフロンボール(直径: 7/16 インチ)を入れた。その後、Table 3. 6., 3. 7. に示す仕込み量で Ti(i-PrO)<sub>4</sub>、i-PrOH、Ba(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> aq. をこの順番でそれぞれ加え、密封し、回転溶解反応装置を用いて 100 rpm、200 °C、12 h 反応させた。反応後、洗浄を行わず、真空エバポレーターで溶媒を蒸発させた後、真空乾燥機で 60°C、1 晩乾燥させた。最後に、600°C、1 h のか焼を行い  $0.03\text{Li}-(\text{Ba}_{0.95(1-y)}\text{Ca}_y)\text{TiO}_{3-\delta}$  ( $y = 0.00-0.09$ ) や  $0.03\text{Li}-(\text{Ba}_{1-z}\text{Ca}_{0.95z})\text{TiO}_{3-\delta}$  ( $z = 0.00-0.12$ ) を得た。

2.0 g の得られた粉末を直径  $\phi 20$  mm の金型に封入し、一軸加圧を 25 MPa、5 min 行い円板状の成型体を作製した。その成型体を、静水等方加圧成型 (CIP) を用いて 210 MPa で 15 min 加圧処理した。その後、得られた成型体に電気炉を用いて、大気中、1100°C や 1300°C、2 h の熱処理をおこない焼結体を得た。得られた焼結体の厚さ  $t$  が直径  $d$  の  $1/15$  ( $=t/d$ ) となるよう切断と研磨を行った。さらに、その焼結体両表面に金ペースト塗布し、800°C、20 min で焼き付け、金電極とした。その後、Fig. 2. 12. に示す分極装置を用いて、80°C シリコンオイルバス中、焼結体両端に 1-3.5 kV/mm の直流電界を 30 min かけ分極操作を行った。

Table 3. 6. 出発原料の仕込一覧 (Ba 不足)

0.03Li - (Ba <sub>0.95(1-y)</sub> Ca <sub>y</sub> )TiO <sub>3</sub> y	Ti(i-PrO) <sub>4</sub>		Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O		Ca(OH) <sub>2</sub>		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		NH <sub>3</sub> aq.		H <sub>2</sub> O	i-PrOH
	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	Vol. / [ml]	[mmol]	Vol. / [ml]	Vol. / [ml]
0	11.369	40.0	11.988	38.0	0	0	0.0443	0.6	7	15.8	10	30
0.03			11.628	36.9	0.0889	1.2						
0.06			11.268	35.7	0.1778	2.4						
0.09			10.909	34.6	0.2667	3.6						

Table 3. 7. 出発原料の仕込一覧 (Ca 不足)

0.03Li - (Ba <sub>1-z</sub> Ca <sub>0.95z</sub> )TiO <sub>3</sub> x	Ti(i-PrO) <sub>4</sub>		Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O		Ca(OH) <sub>2</sub>		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		NH <sub>3</sub> aq.		H <sub>2</sub> O	i-PrOH
	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	Vol. / [ml]	[mmol]	Vol. / [ml]	Vol. / [ml]
0	11.369	40	12.618	40.0	0	0	0.0443	0.6	7	15.8	10	30
0.03			12.240	38.8	0.0845	1.14						
0.06			11.861	36.4	0.1689	2.28						
0.09			11.483	35.2	0.2534	3.42						
0.12			11.104	36.4	0.4223	4.56						

### 3. 3. 2. 結果及び考察

Fig. 3. 14., 3. 15. に、合成した 0.03Li-(Ba<sub>0.95(1-y)</sub>Ca<sub>y</sub>)TiO<sub>3-δ</sub> (y = 0.00-0.09) や 0.03Li-(Ba<sub>1-z</sub>Ca<sub>0.95z</sub>)TiO<sub>3-δ</sub> (z = 0.00-0.12) 粒子の粉末 XRD 結果をそれぞれ示す。

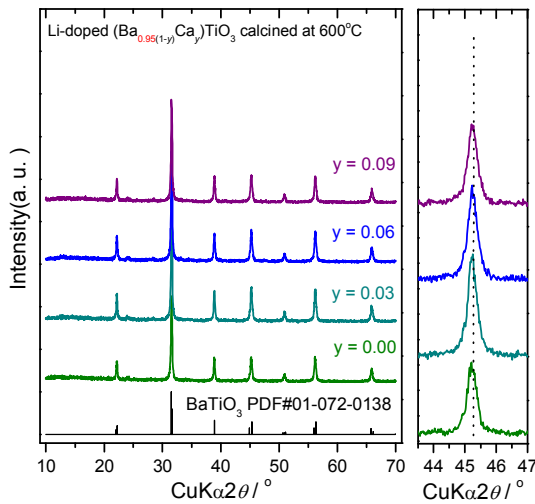


Fig. 3. 14. 0.03Li-(Ba<sub>0.95(1-y)</sub>Ca<sub>y</sub>)TiO<sub>3-δ</sub> (Ba 不足)の粉末 XRD 測定結果

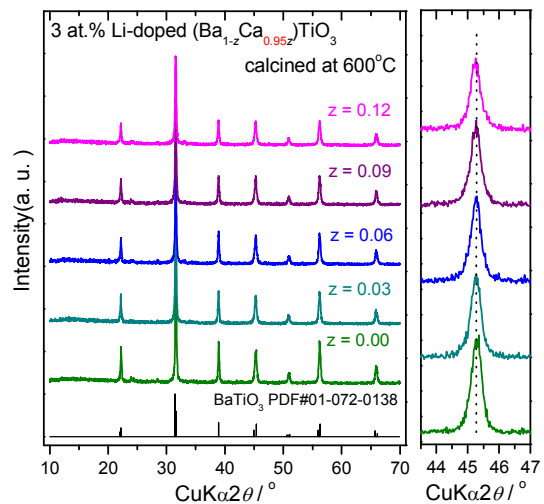


Fig. 3. 15. 0.03Li-(Ba<sub>1-z</sub>Ca<sub>0.95z</sub>)TiO<sub>3-δ</sub> (Ca 不足)の粉末 XRD 測定結果

得られたすべてのサンプルは、前節と同様の立方晶系チタン酸バリウム単一相であり、バリウムやカルシウム不足による違いは現れなかった。

Fig. 3. 16. に、合成した粒子の TEM 写真をそれぞれ示す。得られた粒子は粒子径 50-100 nm であった。Fig. 3. 16. (b) の 0.03Li-BaTiO<sub>3</sub> と本節で得られたバリウムやカルシウム不足粒子を比較すると、粒子径は減少したものの、凝集しており、Fig. 3. 16. (e) の 0.03Li-(Ba<sub>0.86</sub>Ca<sub>0.09</sub>)TiO<sub>3-δ</sub> では、粒子形態の崩壊が始まっていた。これは、ペロブスカイト ABO<sub>3</sub> の許容できる範囲を超え A サイトイオンと B サイトイオン組成比がズレてしまったため、粒子成長に影響を及ぼしたものと考える。

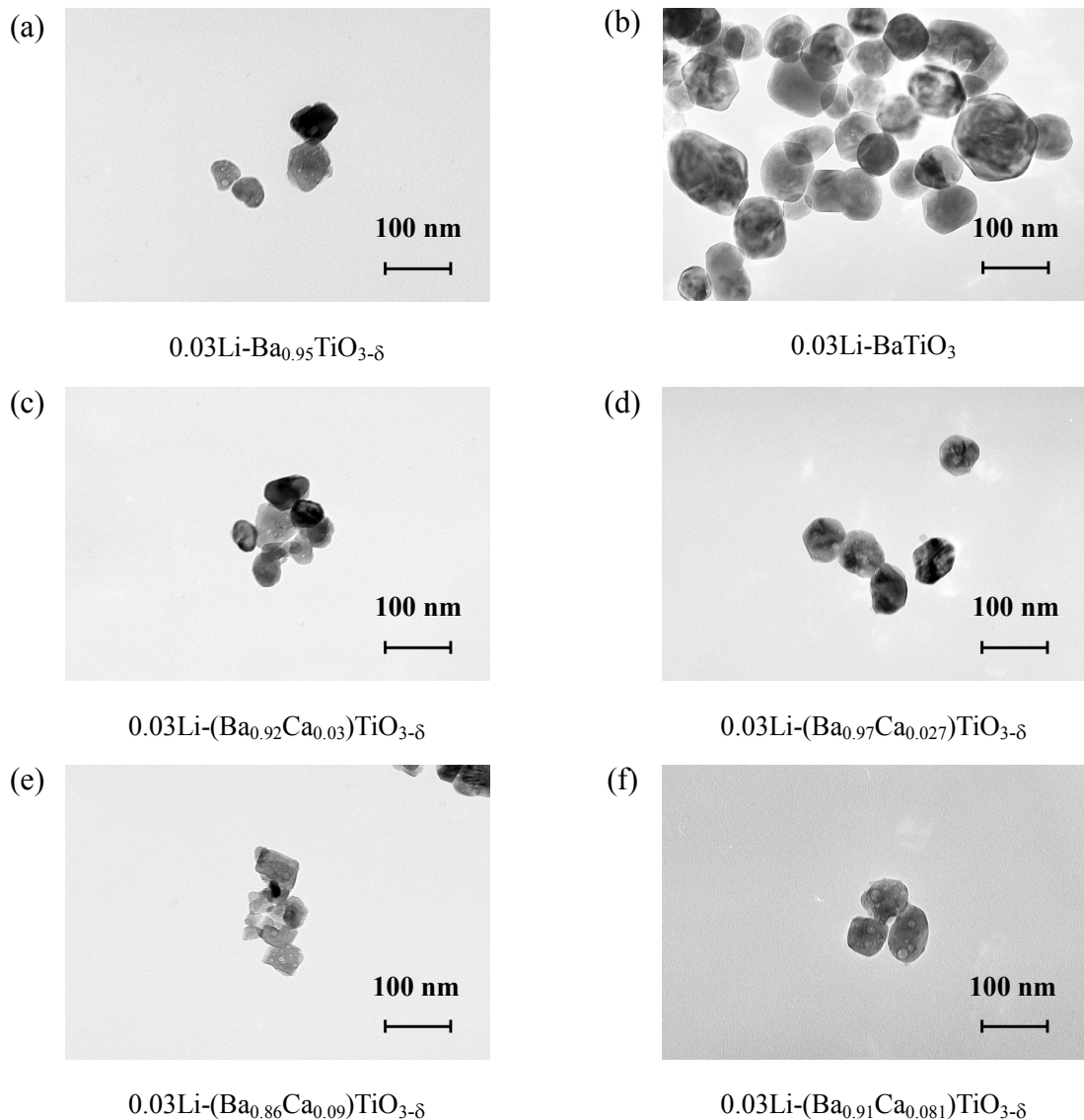


Fig. 3. 16. 0.03Li ドープ(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> の TEM 写真

Fig. 3. 17, 3. 18. に、 $0.03\text{Li}-(\text{Ba}_{0.95(1-y)}\text{Ca}_y)\text{TiO}_{3-\delta}$  (焼結温度:  $1100^\circ\text{C}$ ) や  $0.03\text{Li}-(\text{Ba}_{1-z}\text{Ca}_{0.95z})\text{TiO}_{3-\delta}$  (焼結温度:  $1300^\circ\text{C}$ ) 焼結体表面の XRD 結果を示す。なお、カルシウムを不足させた  $0.03\text{Li}-(\text{Ba}_{1-z}\text{Ca}_{0.95z})\text{TiO}_{3-\delta}$  に関して、焼結温度  $1100^\circ\text{C}$  では、密度が 90% を越えなかったため、焼結温度を  $1300^\circ\text{C}$  として焼結を行った。これまでと同様 002 と 200 のピーク分離が確認できたことから、焼結によって立方晶から正方晶の相転移を確認した。Fig. 3. 18. より、 $1300^\circ\text{C}$  と焼結温度を上げたためアンドープ  $0.03\text{Li}-\text{BaTiO}_3$  の結晶性の向上と、002 と 200 のピーク位置の広がりより正方晶性の増加を確認した。しかし、カルシウムをドーブした  $0.03\text{Li}-(\text{Ba}_{1-z}\text{Ca}_{0.95z})\text{TiO}_{3-\delta}$  では、結晶性の向上を確認できなかったことから、カルシウム不足は焼結特性を低下させることがわかった。また、バリウムを不足させた  $0.03\text{Li}-(\text{Ba}_{0.95(1-y)}\text{Ca}_y)\text{TiO}_{3-\delta}$  では、 $0.00 \leq y \leq 0.09$  において、不純物相は確認されなかった。しかし、カルシウム量を不足させた  $0.03\text{Li}-(\text{Ba}_{1-z}\text{Ca}_{0.95z})\text{TiO}_{3-\delta}$  では、 $z \geq 0.09$  で、Fig. 3. 5. の  $0.03\text{Li}-(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$  と比較するとピーク強度が弱まっているものの、依然として不純物である炭酸カルシウム相が析出した。化学量論比通りであれば、カルシウム量を減らした  $0.03\text{Li}-(\text{Ba}_{1-z}\text{Ca}_{0.95z})\text{TiO}_{3-\delta}$  サンプルの方が、 $\text{CaCO}_3$  が析出しづらいものとする。故に、今回の炭酸バリウム析出の原因は、 $\text{ABO}_3$  のペロブスカイト構造において、1)  $\text{Ba}^{2+}$  の方が  $\text{Ca}^{2+}$  より A サイトに固溶しやすく、2) 本ソルボサーマル法で合成した  $0.03\text{Li}-\text{BaTiO}_3$  において、実際はわずかに  $\text{Ba}/\text{Ti} > 1$  であった。以上、(1)と(2)のために、カルシウムを不足させるより、バリウムを不足させた方が、炭酸酸バリウムの析出を抑制出来たものとする。

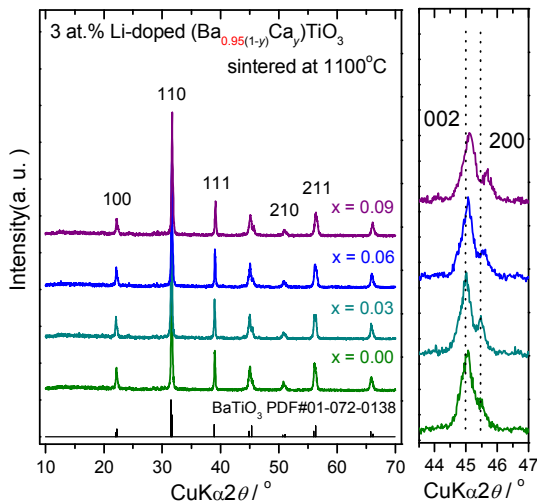


Fig. 3. 17.  $0.03\text{Li}-(\text{Ba}_{0.95(1-y)}\text{Ca}_y)\text{TiO}_{3-\delta}$  (Ba 不足)焼結体の XRD 測定結果

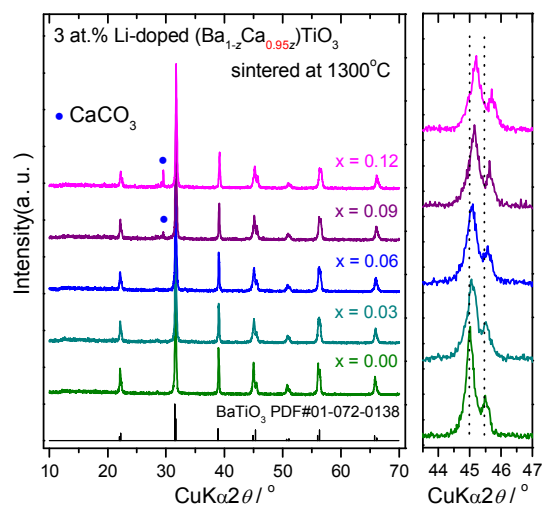


Fig. 3. 18.  $0.03\text{Li}-(\text{Ba}_{1-z}\text{Ca}_{0.95z})\text{TiO}_{3-\delta}$  (Ca 不足)焼結体の XRD 測定結果

Fig. 3. 19. に、XRD 測定結果から、リートベルト法を用いて算出したカルシウム固容量に対する格子体積変化の結果をそれぞれ示す。すべてのサンプルで、カルシウム固容量増加に伴い格子体積は減少傾向を示した。これは  $\text{Ba}^{2+}$  (1.61 Å, CN: 12) と比べイオン半径の小さい  $\text{Ca}^{2+}$  (1.34 Å, CN: 12) が Ba サイトに固溶したためである。また、 $x, y, z = 0.00$  において、0.03Li-BaTiO<sub>3</sub> と比べ 0.03Li-Ba<sub>0.95</sub>TiO<sub>3-δ</sub> の格子体積は増加した。これは、酸素欠陥が出来、原子同士のクーロン力が弱まり、格子体積が膨張したためであると考ええる。さらに、イオン半径の大小に従えば、格子体積は、 $\text{Li}-(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_{3-\delta} > \text{Li}-(\text{Ba}_{1-z}\text{Ca}_{0.95z})\text{TiO}_{3-\delta} > \text{Li}-(\text{Ba}_{0.95(1-y)}\text{Ca}_y)\text{TiO}_{3-\delta}$  となるはずが、このクーロン力のため、Fig. 3. 19. の実験結果のように  $\text{Li}-(\text{Ba}_{0.95(1-y)}\text{Ca}_y)\text{TiO}_{3-\delta} > \text{Li}-(\text{Ba}_{1-z}\text{Ca}_{0.95z})\text{TiO}_{3-\delta}$  となり、イオン半径のルールに従わなかったと考える。

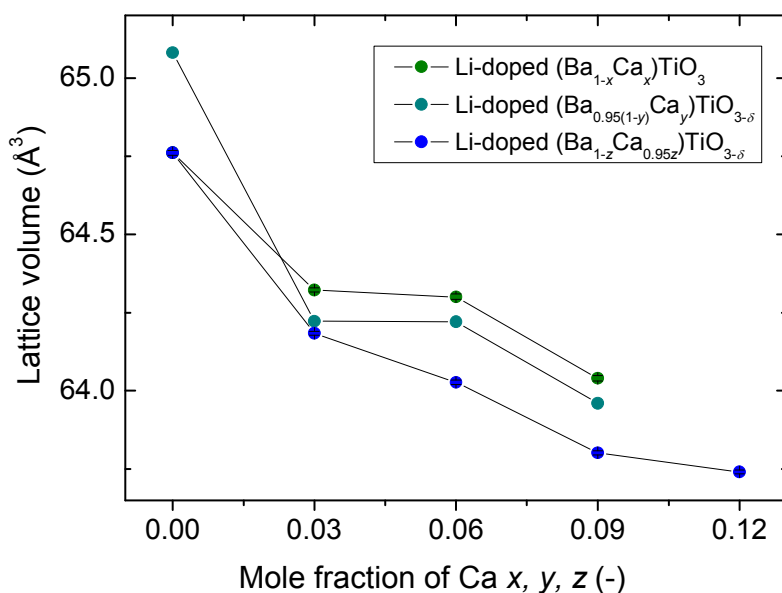


Fig. 3. 19. 0.03Li-(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub> 焼結体の Ca 固容量に対する格子体積変化

Table 3. 8. に、各焼結体の圧電特性一覧として焼結温度 (*Sint. Temp.*)、焼結体密度 ( $\rho$ )、相対密度 ( $\rho'$ )、分極後の比誘電率 ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )、圧電定数 ( $d_{33}$ )、電気機械結合係数 ( $k_p$ )、機械的品質係数 ( $Q_m$ )、位相 (*Phase*) をそれぞれ示す。これより、バリウムやカルシウムを不足させたどのサンプルにおいても圧電定数は改善されず、最も高い圧電特性を示した 0.03Li-(Ba<sub>0.97</sub>Ca<sub>0.027</sub>)TiO<sub>3-δ</sub> (Ca 不足) でも、 $d_{33} = 115$  pC/N、 $k_p = 26.0\%$ にすぎなかった。この原因は、不純物である炭酸カルシウム量が減ったものの、バリウムやカルシウムの割合を減らしたため、化学組成がズレてしまい分極特性が改善されず圧

電特性の改善に至らなかったものとする。

Table 3. 8. 各 0.03Li-(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub> 焼結体の圧電特性一覧

		0.03Li-(Ba <sub>0.95(1-y)</sub> Ca <sub>y</sub> )TiO <sub>3-δ</sub>				0.03Li-(Ba <sub>1-z</sub> Ca <sub>0.95z</sub> )TiO <sub>3-δ</sub>			
<i>y, z</i>		0.00	0.03	0.06	0.09	<b>0.00</b>	0.03	0.06	0.09
a	<i>Sint. Temp.</i> (°C)	1100	1100	1100	1100	<b>1100</b>	1300	1300	1300
b	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )		5.60	5.61	5.54	<b>5.83</b>	5.70	5.68	5.66
c	$\rho'$ (%)		93.8	94.8	94.4	<b>96.9</b>	95.5	96.0	96.4
d	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (-)	-	1604	1284	-	<b>1744</b>	1475	1585	1050
e	$d_{33}$ (pC/N)	-	84	72	-	<b>260</b>	115	89	83
f	$k_p$ (%)	-	12.8	14.1	-	<b>43.7</b>	26.0	17.7	18.5
g	$Q_m$ (-)	-	142	61.6	-	<b>357</b>	413	242	220
h	phase (deg.)	-	4.53	-40	-	<b>84.6</b>	53.8	26.1	46.7

(a) 焼結温度, *Sint. Temp.*, (b) 密度,  $\rho$ , (c) 相対密度,  $\rho'$ , (d) 分極後の比誘電率,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , (e) 圧電定数,  $d_{33}$ , (f) 電気機械結合係数,  $k_p$ , (g) 機械的品質係数,  $Q_m$ , (h) 位相, *Phase*

### 3. 4. Ca, Mn 共ドーブによる Li-BaTiO<sub>3</sub> の特性評価

3. 3. において、カルシウムやバリウムを不足させた Li-(Ba,Ca)TiO<sub>3</sub> を合成した結果、Li-(Ba<sub>0.95(1-y)</sub>Ca<sub>y</sub>)TiO<sub>3-δ</sub> において、不純物相である炭酸カルシウム相が消失したものの圧電特性の改善には至らなかった。Table 3. 5. の圧電特性一覧から、各 Li-(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub> は、位相が小さく、分極が十分に進んでいないことが示された。これまでに、マンガンを微量固溶することで、絶縁性の向上<sup>[4]</sup>や機械的品質係数<sup>[4,5]</sup>の向上が報告されてきた。

そこで、本節では、最も低い誘電率変化 $\Delta\epsilon_r$  をもつ 0.03Li-(Ba<sub>0.97</sub>Ca<sub>0.03</sub>)TiO<sub>3</sub> にマンガンを固溶することで、絶縁性を向上 (参照 “1. 6. 1. 2. アクセプタ添加”) させ、分極特性を改善し、カルシウム固溶で減少してしまった圧電特性の改善を狙った。

#### 3. 4. 1. 実験

粒子合成や焼結体作製方法は、3. 3. までと同様の方法である。Mn 源として、MnCO<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O (46%, 鹿特級, 関東化学(株))を用いた。なお、MnCO<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O における水和物 n は、TG-DTA より算出した結果、 $n = 0.33$  であった。Table 3. 9. に出発原料一覧を示す。これより、0.05 at.%マンガンのリチウムと同様に粒界を狙った 0.03Li, 0.0005Mn-(Ba<sub>0.97</sub>Ca<sub>0.03</sub>)TiO<sub>3</sub> (以後 Li,Mn-(Ba,Ca)TiO<sub>3</sub>)と Ti サイトに固溶させた 0.03Li-(Ba<sub>0.97</sub>Ca<sub>0.03</sub>)(Ti<sub>0.9995</sub>Mn<sub>0.0005</sub>)O<sub>3</sub> (以後 Li-(Ba,Ca)(Ti,Mn)O<sub>3</sub>)の合成を行った。Table 3. 9. に示す仕込み量で Ti(i-PrO)<sub>4</sub>、i-PrOH、Ba(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> aq.をこの順番でそれぞれ加え、100 rpm、200 °C、12 h 反応させた。反応後、洗浄を行わず、真空エバポレーターで溶媒を蒸発させた後、真空乾燥機で 60°C、1 晩乾燥させた。最後に、600°C、1 h のか焼を行い Li,Mn-(Ba,Ca)TiO<sub>3</sub> と Li-(Ba,Ca)(Ti,Mn)O<sub>3</sub> を得た。得られた粒子を用いて、1100°C、2 h の焼結条件で焼結体を作製し、シリコンオイルバス中 80°C、1.0 - 3.5 kV/mm の直流電界を 30 min 加えることにより、分極を行った。

Table 3. 9. 出発原料の仕込一覧

0.03Li - (Ba <sub>0.97</sub> Ca <sub>0.03</sub> )TiO <sub>3</sub> Mn	Ti(i-PrO) <sub>4</sub>		Ba(OH) <sub>2</sub> ・8H <sub>2</sub> O		Ca(OH) <sub>2</sub>		MnCO <sub>3</sub> ・nH <sub>2</sub> O		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		NH <sub>3</sub> aq.		H <sub>2</sub> O		i-PrOH	
	mass. /	[mmol]	mass. /	[mmol]	mass. /	[mmol]	mass. /	[mmol]	mass. /	[mmol]	Vol. /	[mmol]	Vol. /		Vol. /	
0	11.369	40.00	12.240	38.8	0.0889	1.2	0	0	0.0443	0.6	7	15.8	10		30	
0.0005 (粒界)							0.0024	0.02								
0.0005 (Tiサイト)	11.363	39.98														



### 3. 4. 2. 結果及び考察

Fig. 3. 20. に、マンガンを固溶した Li-(Ba,Ca)(Ti,Mn)O<sub>3</sub> 焼結体表面に行った XRD 測定結果を示す。先の結果と同様、ペロブスカイト正方晶系を持つチタン酸バリウム単一相であり、マンガン微量添加による影響は XRD からわからなかった。

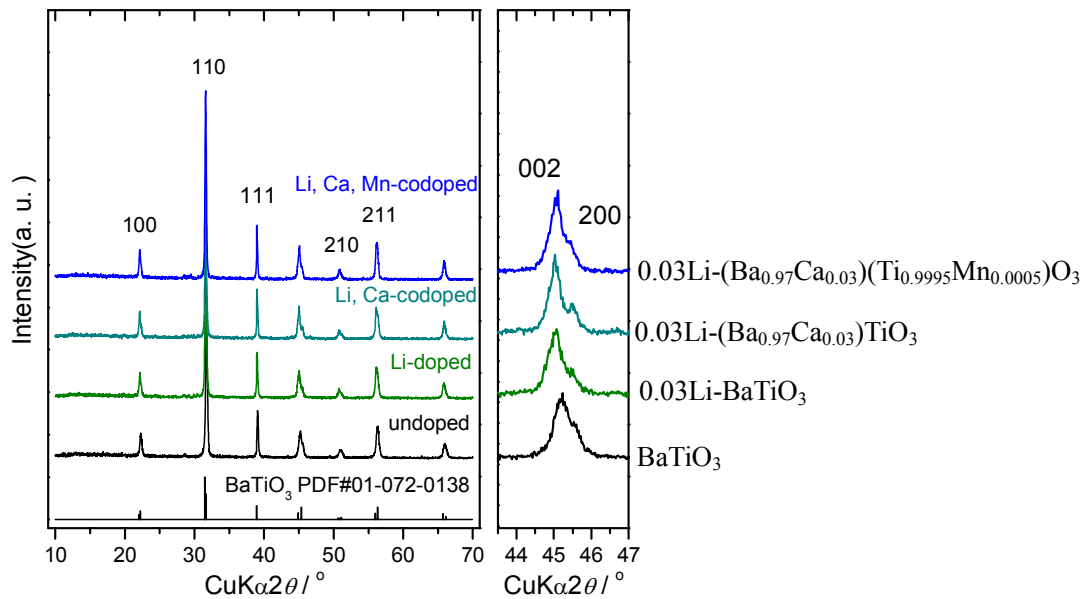


Fig. 3. 20. Li-(Ba, Ca)(Ti, Mn)O<sub>3</sub> 焼結体 (1100°C) 表面の XRD 結果

Fig. 3. 21. に、Li,Mn-(Ba,Ca)TiO<sub>3</sub> と Li-(Ba,Ca)(Ti,Mn)O<sub>3</sub> それぞれの焼結前後における SEM 写真および TEM 写真をそれぞれ示す。焼結前粒子は、どちらも粒径 50-100 nm であり、違いはなかったものの、焼結後 Li,Mn-(Ba,Ca)TiO<sub>3</sub> のみ粗大粒子と多数の空隙を確認した。さらに、密度も低く相対密度は 83.5%であった。一方、Li-(Ba,Ca)(Ti,Mn)O<sub>3</sub> は数μm 程度の粒子が密に詰まっており、密度も高く相対密度は 96.3%であった。マンガンは酸化数-3 から 7 までの混合原子価をとる。最近の報告による PZT 等のペロブスカイト構造内でマンガンは Mn<sup>2+</sup> と Mn<sup>3+</sup>をとることが報告されている<sup>[6-8]</sup>。Mn<sup>2+</sup>と Mn<sup>3+</sup>のイオン半径はそれぞれ 0.80 Å (CN: 6)と 0.66 Å (CN: 6)であり、Ba<sup>2+</sup> (1.35 Å, CN: 6)より Ti<sup>4+</sup> (0.61 Å, CN: 6) にイオン半径が近い。よって、粒界にマンガン添加を狙った Li,Mn-(Ba,Ca)TiO<sub>3</sub> においても Mn<sup>2+</sup>が Ti サイトに固溶されてしまい、追い出された Ti<sup>4+</sup>が Ti の割合が多い Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> のような化合物を形成し、これらの化合物が異常粒の核<sup>[9]</sup>となったものと思われる。これらの結果より、微量であってもマ

ンガンは、Ti サイトに固溶することで、異常粒成長を抑制し、焼結特性を改善することがわかった。

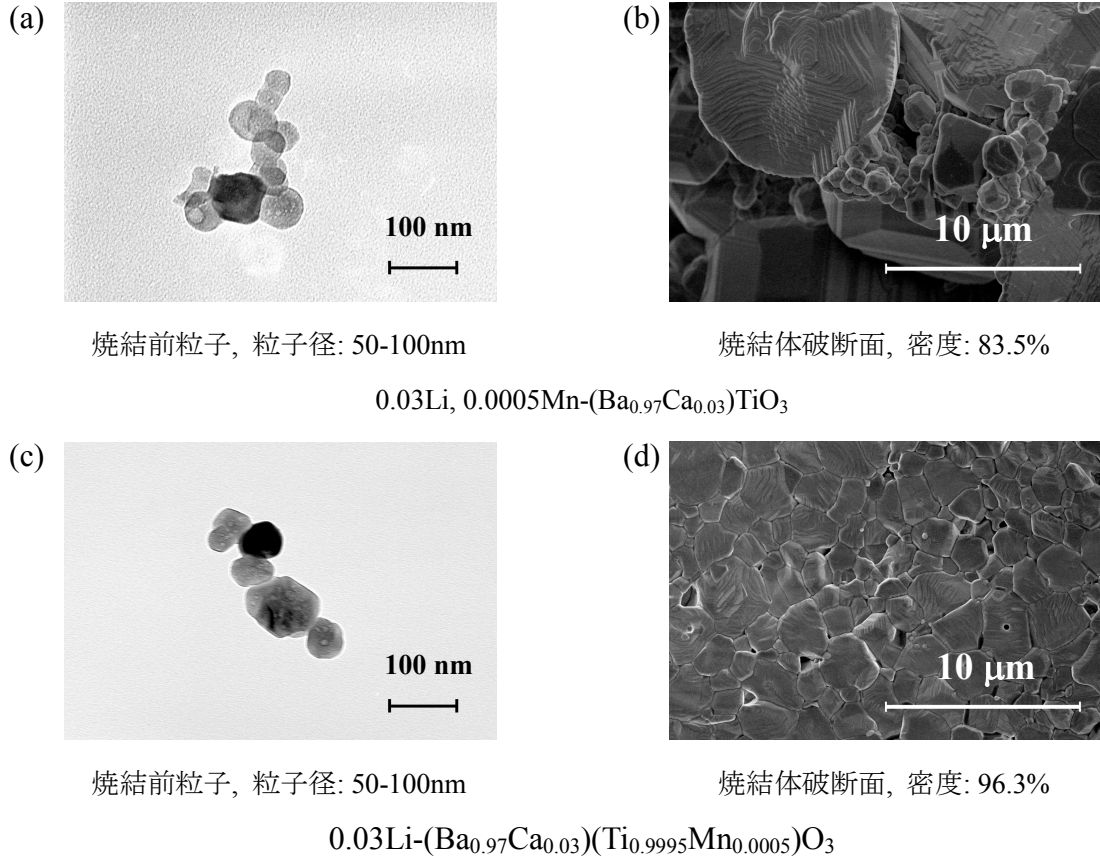


Fig. 3. 21. (a), (c) 焼結前粒子 TEM 写真及び(b), (d) 焼結体破断面 SEM 写真

最後に、Table 3. 10. に Ti サイトにマンガンを固溶した Li-(Ba,Ca)(Ti,Mn)O<sub>3</sub> の圧電特性一覧として焼結温度 (*Sint. Temp.*)、焼結体密度 ( $\rho$ )、相対密度 ( $\rho'$ )、分極後の比誘電率 ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ )、圧電定数 ( $d_{33}$ )、電気機械結合係数 ( $k_p$ )、機械的品质係数 ( $Q_m$ )、位相 (*Phase*)、比誘電率変化 ( $\Delta\epsilon_r$ ) をそれぞれ示す。Li-(Ba,Ca)TiO<sub>3</sub> と Li-(Ba,Ca)(Ti,Mn)-O<sub>3</sub> を比較すると、マンガンの固溶により位相が 25.4° から 86.9° に向上し、分極特性が改善したことが示された。それに伴い、圧電特性も 0.03Li-BaTiO<sub>3</sub> と同程度の高い値を示し、 $d_{33} = 234$  pC/N,  $k_p = 40.0\%$  であった。また、機械的品质係数  $Q_m$  も 186 から 521 まで増加した。これは、Mn<sup>2+</sup> (Mn<sup>3+</sup>) が Ti サイトに固溶されたために、酸素欠陥が生成し、この欠陥がピンングとしてドメイン壁の移動を抑制したためと考える (参照 “1. 6. 1. 2. アクセプタ添加”)。さらに、カルシウム固溶の利点である比誘電率変化の改善も維持されており、 $\Delta\epsilon_r = 1.76\%$  であった。以上より、カルシウムとマンガンを最適

加えることで、0.03Li-BaTiO<sub>3</sub> の圧電特性をほとんど下げることなく、誘電率変化の改善と機械的品質係数の向上に成功した。

Table 3. 10. 各 Li-(Ba,Ca)(Ti,Mn)O<sub>3</sub> 焼結体の圧電特性一覧

	BaTiO <sub>3</sub>	0.03Li	0.03Li 0.03Ca	0.03Li 0.03Ca 0.0005Mn
a <i>Sint. Temp.</i> (°C)	1300	1100	1100	1100
b $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5.56	5.83	5.71	5.75
c $\rho'$ (%)	92.4	96.9	95.7	96.3
d $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (-)	3270	1744	1914	1839
e $d_{33}$ (pC/N)	106	260	85	234
f $k_p$ (%)	15.5	43.7	15.2	40.0
g $Q_m$ (-)	32	357	186	521
h phase (deg.)	-51.0	84.6	25.4	86.9
i $\Delta\varepsilon_r$ (%)	12.3	22.0	4.52	1.76

(a) 焼結温度, *Sint. Temp.*, (b) 密度,  $\rho$ , (c) 相対密度,  $\rho'$ , (d) 分極後の比誘電率,  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ , (e) 圧電定数,  $d_{33}$ , (f) 電気機械結合係数,  $k_p$ , (g) 機械的品質係数,  $Q_m$ , (h) 位相, *Phase*, (i) 誘電率変化,  $\Delta\varepsilon_r$

### 3. 5. 結言

第3章では、第2章で合成した 0.03Li-BaTiO<sub>3</sub> の圧電特性をさらに向上させるため、カルシウムとマンガンと同時に固溶した Li-(Ba,Ca)(Ti,Mn)O<sub>3</sub> の合成を行った。カルシウムだけでは、特性は劣化してしまったものの、マンガンと同時に固溶することで特性の改善に成功し、以下の知見を得た。

- 1) ソルボサーマル法をもちいてカルシウム・リチウム共ドーブチタン酸バリウム ( $\text{Ca} \leq 0.06$ ) 単一相の合成に成功した。
- 2) Ba の割合を不足させることで 9 at.%カルシウムドーブにおいても、不純物相の析出を抑制することに成功した。
- 3) 粒径 50-100 nm の単分散微粒子が得られた。
- 4) カルシウムをバリウムサイトに固溶することで比誘電率変化 ( $\Delta\epsilon_r = 4.52\% @ 3 \text{ at.\% Ca-doped}$ ) を改善することに成功した。
- 5) マンガンを Ti サイトに固溶することで焼結特性が改善した。
- 6) 3 at.%カルシウム、0.05 at.%マンガンを同時に 0.03Li-BaTiO<sub>3</sub> に固溶することで、圧電特性をあまり下げず ( $d_{33} = 234 \text{ pC/N}$ ,  $k_p = 40.0\%$ )、誘電率変化の改善 ( $\Delta\epsilon_r = 1.76\%$ ) と機械的品質係数の向上 ( $Q_m = 521$ ) に成功した。

## 参考文献

- [1] D. Hennings et al., *Mat. Res. Bull.*, **12**, 1221 (1977)
- [2] 和久 茂, *通研第2回発表論文*, 11 (1962)
- [3] S. H. Yoon et al., *J. Mater. Res.*, **25**, 11 (2010)
- [4] Y. Wu et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3877 (2011)
- [5] Q. Xu et al., *Mater. Sci. Eng. B*, **116**, 104 (2005)
- [6] T. Kamiya et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3058 (1992)
- [7] L X He et al., *J. Mater. Sci.*, **35**, 2477 (2000)
- [8] Y. D. Hou, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 847 (2004)
- [9] T. Yamamoto et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1107 (1944)

## 第4章 (1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>新規固溶体の粒子合成と形態制御による特性向上

### 4. 1. 緒言

チタン酸ナトリウムビスマス ((Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>, NBT) もチタン酸バリウムと同様に非鉛圧電材料のひとつである。Table 4. 1. より、高い残留分極  $P_r$  や電気機械結合係数  $k_p$ 、キュリー点  $T_c$  を持つため非鉛圧電体の有力候補であるが、抗電界  $E_c$  が高く分極が困難なため、高い圧電定数は得られていない。

マグネシウム酸グステン酸バリウム (Ba(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>, BMW) は、固相法での合成が困難であるため報告例<sup>[5]</sup>がほとんどなく、さらに、圧電特性に関して議論した論文は私たちが探したところ見つかっていない。Table 4. 2. に第一原理計算によって算出した結晶構造や各圧電特性を示す。これより、最安定構造は正方晶 ( $P4mm$ ) であり、チタン酸ナトリウムビスマスと固溶することで高い残留分極  $P_r$  が期待できる。また、圧電定数  $d$  に関して以下の式が定義される。

$$d^2 = k^2(\epsilon^T \cdot S^E) \quad (4. 1.)$$

$d$  は圧電定数、 $k$  は電気機械結合係数、 $\epsilon^T$  は誘電率、 $S^E$  は弾性定数 (弾性コンプライ

アンス)である。 $d_{33}$ ,  $d_{15}$  の  $S$  成分は、それぞれ  $S_{33}$ ,  $S_{44}$  に対応する。Table 4. 2. より、マグネシウム酸タングステン酸バリウムは、高い弾性定数  $S_{33} \times S_{44}$  (計算値) が期待できるため、式 4. 1. より、高圧電定数  $d$  が期待できる。

さらに、現在までにチタン酸ナトリウムビスマス (NBT) にチタン酸バリウムやチタン酸カリウムなどの結晶系の異なる物質を固溶させることで、圧電特性を改善した結果が多数報告されている<sup>[6-8]</sup>。これらの報告は、すべて異なる結晶系 A と結晶系 B の結晶相境界における圧電特性の向上によるものである。ここで、チタン酸ナトリウムビスマスは菱面体晶系であり、マグネシウム酸タングステン酸バリウム (BMW) は、計算値から正方晶系が最安定構造である。よって、チタン酸ナトリウムビスマスにマグネシウムタングステン酸バリウムを最適固溶させることで、菱面体晶-正方晶の結晶相境界 (MPB) をもち、圧電特性が飛躍的に向上することが期待できる。

Table 4. 1. チタン酸ナトリウムビスマスの一般特性<sup>[1-3]</sup>

(Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub> 式量	211.9
結晶構造・結晶相	ペロブスカイト構造・菱面体晶 ( $R3cH$ )
格子定数	$a = b = 5.4991 \text{ \AA}$ , $c = 13.5625 \text{ \AA}$
残留分極 $P_r$	$38 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$
抗電界 $E_c$	$73 \text{ kV}/\text{cm}$
圧電定数 $d_{33}$	$93.4 \text{ pC}/\text{N}$
電気機械結合係数 $k_{33}$	47%
キュリー点 $T_c$	$320^\circ\text{C}$

Table 4. 2. マグネシウム酸タングステン酸バリウムの計算結果<sup>[4]</sup>

Ba(Mg <sub>0.5</sub> W <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub> 式量	289.4
結晶構造・結晶相	ペロブスカイト構造・正方晶 ( $P4mm$ )
自発分極 $P_s$	$0.06 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$
残留分極 $P_r$	$45 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (0.99(Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub> -0.01Ba(Mg <sub>0.5</sub> W <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub> )
抗電界 $E_c$	$63 \text{ kV}/\text{cm}$ (0.99(Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub> -0.01Ba(Mg <sub>0.5</sub> W <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub> )
リーク電流密度 $J$	$2.5 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$
弾性定数 $S_{33}$	$4.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$
弾性定数 $S_{44}$	$13.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$

そこで、本研究では、チタン酸ナトリウムビスマスにマグネシウム酸タングステン酸バリウムを固溶した  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  新規固溶体の合成を行った。このとき、 $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  は固相法での合成が困難であるため、温和な条件で合成できるクエン酸法 (sol-gel 法) やソルボサーマル法を用いた。さらに、ソルボサーマル法においてワイヤー状粒子が得られたので、焼結方法の検討を行った。その結果、 $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  の結晶相境界 (MPB) となる組成  $x$  や焼結状態、圧電特性改善について興味深い知見を得ることが出来た。本章ではそれらの結果について述べる。

## 4. 2. クエン酸法による $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の合成と特性評価

クエン酸法は、クエン酸によって錯形成された元素が分子レベルで均一に混合されるため、組成のムラが小さく、熱拡散が促進されるため、固相法と比べ低温で反応が進行する。さらに、出発原料をすべて焼成し、洗浄を行わないため単一相が合成された場合、不定比化合物になりづらい。そこで本節では、クエン酸法を用いてチタン酸ナトリウムビスマスにマグネシウム酸タングステン酸バリウムを固溶した  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  (NBT-BMW) 粒子の合成を試み、続いて焼結体の作製を行った。その結果示された粒径や固溶限界について述べる。

### 4. 2. 1. 実験

#### 4. 2. 1. 1. 試薬

本節で使用した試薬を以下に示す。

- クエン酸・一水和物 (-) / 関東化学(株) (99.5%)
- $\text{NH}_3$  aq. (特級) / 関東化学(株) (15.8 mol/L)
- $\text{Ti}(\text{n-BtO})_4$  (-) / 関東化学(株) (97.0%)
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (特級) / 関東化学(株) (99.5%)
- $\text{NaNO}_3$  (-) / 和光純薬工業(株) (99.0%)
- $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (鹿1級) / 関東化学(株) (90.0%)
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (特級) / 関東化学(株) (99.2%)
- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (特級) / 関東化学(株) (99.0%)



#### 4. 2. 1. 2. 装置

本節で使用した装置を以下に示す。

- 電子天秤 (GR300) / AND Co.
- ホットスターラー (RSH-6DN) / AS ONE Co.
- pH & 導電率メータ (S220 Seven Compact™) / METTLER TOLEDO Co.
- 電気炉 (YF-120-SP / SB-1415) / ヤマダデンキ(株) / MOTOYAMA (株)

#### 4. 2. 1. 3. 粒子合成（クエン酸法）

チタン酸ナトリウムビスマス-マグネシウム酸タングステン酸バリウム固溶体 (1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> (NBT-BMW) (x = 0.00-0.05) 粒子をクエン酸法で合成した。Fig. 4. 1. に、実験フローチャートを、Fig. 4. 2. に、クエン酸法の途中過程写真を、Table 4. 3. に出発原料仕込量一覧をそれぞれ示す。

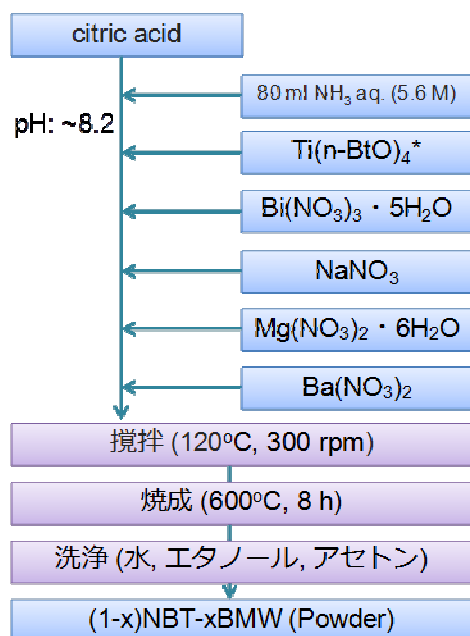


Fig. 4. 1. Li ドープ BaTiO<sub>3</sub> 実験フローチャート  
(\*オルトチタン酸テトラブチル)

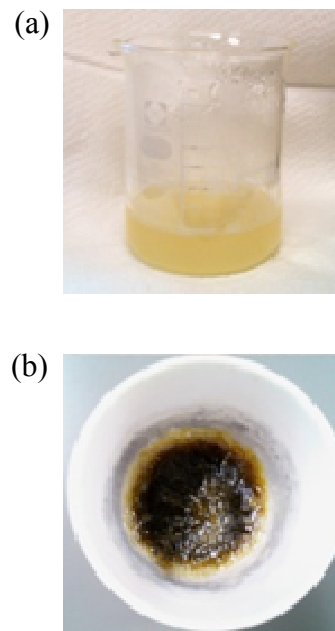


Fig. 4. 2. クエン酸法途中過程写真  
(a) ゾル, (b) ゲル

Table 4. 3. 出発原料仕込量一覧

$(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ $-x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$	citric acid		H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub> aq. (14.6M)		Ti(n-BiO) <sub>4</sub>		Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O		NaNO <sub>3</sub>		5(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O · 12WO <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O		Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O		Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
$x$	mass. / [g]	[mmol]	Vol. / [ml]	Vol. / [ml]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	Vol. / [ml]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]
0	26.268	125	50	30	444	17.016	50.0	12.127	25.0	2.125	25.0	0.000	0.00	0.000	0.00	0.000	0.00
0.01						16.846	49.5	12.006	24.8	2.104	24.8	0.653	0.02	0.064	0.25	0.131	0.50
0.02						16.676	49.0	11.884	24.5	2.082	24.5	0.131	0.04	0.128	0.50	0.261	1.00
0.03						16.506	48.5	11.763	24.3	2.061	24.3	0.196	0.06	0.192	0.75	0.392	1.50
0.05						16.165	47.5	11.520	23.8	2.019	23.8	0.326	0.10	0.321	1.25	0.653	2.50

Table 4. 3. に示す仕込み量でクエン酸一水和物を蒸留水に溶かした後、NH<sub>3</sub> aq. を加え、pH ~ 8.2 とした。さらに、スララーで攪拌しながら Ti(n-BtO)<sub>4</sub> を滴下し、スラリー溶液を得た。そのスラリー溶液に 80°C、1 h の攪拌を行った後、Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・5H<sub>2</sub>O、NaNO<sub>3</sub>、5(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O・12WO<sub>3</sub>・5H<sub>2</sub>O、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> をそれぞれ加えた。その後、120°C で 3 h 程度攪拌を行うことで Fig. 4. 2. (a) のようなゾルを得た。さらに 180°C で攪拌を行い、水分を蒸発させ、Fig. 4. 2. (b) のようなゲルを得た。そのゲルに 600°C、8 h の焼成を行い、(1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> (NBT-BMW) 粒子を得た。

#### 4. 2. 1. 4. 焼結体の作製

これまでと同様焼結体の作製は、『2. 3. 1. 実験方法』と同様の試薬・装置・手順で行った。2.0 g (1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> (NBT-BMW) 粉末を直径  $\phi$  20 mm の金型に封入し、一軸加圧を 25 MPa、5 min 行い円盤状の成型体を作製した。その成型体を、静水等方加圧成型 (CIP) を用いて 210 MPa で 15 min 加圧処理した。その後、得られた成型体に電気炉を用いて、大気中、1050°C、2 h の熱処理をおこない焼結体を得た。

#### 4. 2. 2. 結果及び考察

Fig. 4. 3. に、得られた(1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 粒子の粉末 XRD 結果をそれぞれ示す。これより、得られた試料の主相はすべてペロブスカイト構造をもつ (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> であったものの、 $x \geq 0.03$  で Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O に由来する不純物ピークを確認した。これより、本クエン酸法における、Ba(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> の固溶限界は 3 at.% 程度であった。次に、 $2\theta \approx 45^\circ$  の回折ピークに注目すると、Ba(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 固溶量増加に伴い回折ピーク位置が底角側へシフトした。なお、不純物相が生じた  $x > 0.03$  の組

成においてもこのシフトを確認できた。これは、シェラー式の関係より格子体積の増加を意味し、格子内に他元素が固溶されたことを示す。不純物である  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が生成された  $x \geq 0.03$  においても回折ピークのシフトが確認出来たことから、不純物に関与しなかった元素であるバリウムやマグネシウムは、チタン酸ナトリウムビスマス格子内に固溶され続けているものと考ええる。

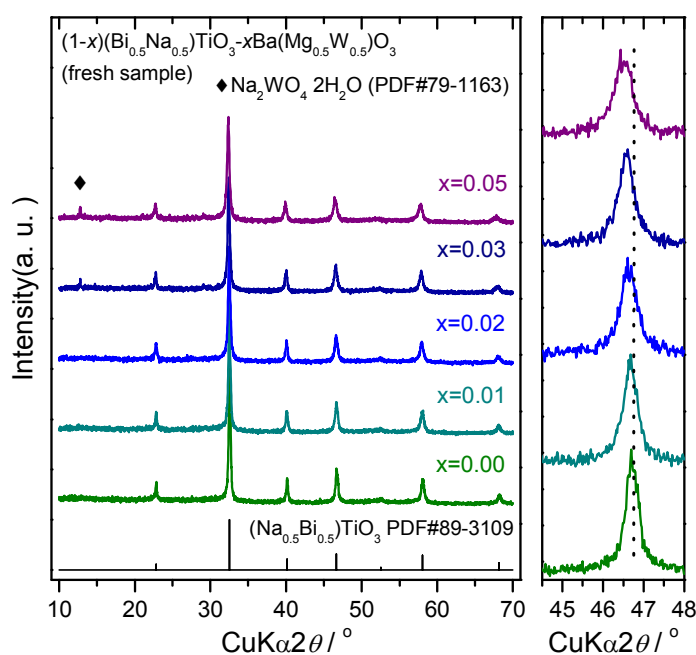


Fig. 4. 3.  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  の粉末 XRD 結果

Fig. 4. 4. に得られた粒子の TEM 写真を示す。これより、得られた粒子は粒径数十 nm の不定形粒子の凝集体であり、二次粒子径は数百 nm 程度であった。これは、 $600^\circ\text{C}$ 、8 h の焼成時に、錯体や炭素鎖中の炭素が急激に揮発し、多数の微粒子が合成されたものの、さらに大気中で焼成され続けたため表面張力に起因する応力が働き、微粒子同士が接触、結果として粒径数百 nm の不定形凝集粒子になったものと考ええる。

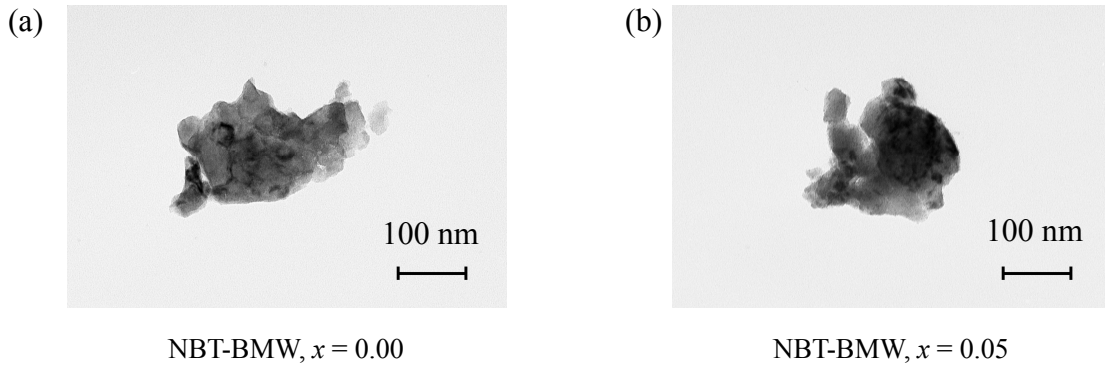


Fig. 4. 4.  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  粒子の TEM 写真

Fig. 4. 5. に、 $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  焼結体表面の XRD 結果を示す。これより、アンドープチタン酸ナトリウムビスマスでは、ペロブスカイト構造を有する  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  の単一相であったものの、マグネシウム酸タングステン酸バリウムを固溶したすべてのサンプルで、不純物相が析出した。この結果は、Fig. 4. 3. の粉末 XRD では不純物相を示さなかった  $x = 0.01$  や  $0.02$  も焼結体では不純物相を含んでいた。よって、本実験で用いたクエン酸法では、 $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  固溶体( $x < 0.03$ ) の単一相粉末を合成できたが、単一相焼結体の合成はできなかった。

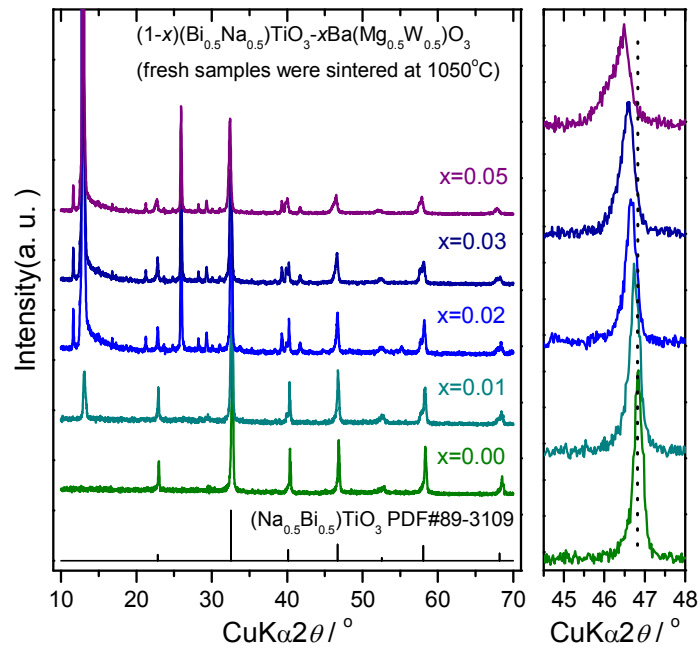


Fig. 4. 5.  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  焼結体表面の XRD 結果

### 4. 3. ソルボサーマル法による(1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>粒子の合成と特性評価

4. 2. より、クエン酸法を用いることで、2 at.% までは (1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 粒子の単一相合成に成功した。しかし、焼結することで不純物相が析出してしまったため、圧電特性を評価するには至らなかった。焼結によって、粒子の段階では観測されなかった不純物相が析出してしまった理由として、2つの原因を考える。ひとつは、(1) 固溶元素であるバリウム、マグネシウム、タングステン中の一部元素が、粒子合成の段階ですでに格子内に固溶されておらず、アモルファス状態で存在し、焼結によってそのアモルファス不純物相が結晶化・成長したため、Fig. 4. 5. の焼結体 XRD に現れてしまったためであり、もうひとつは、(2) 粒子の格子内に固溶元素はしっかり固溶されていたはずが、焼結中の高温によって分解され、不純物として析出してしまったためである。(1) の場合は、合成方法を変えることで(1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 焼結体の単一相作製が期待できるが、(2)の場合、合成条件だけではなく焼結条件も工夫する必要がある。

そこで、前節の不純物相析出が (1) であるとみなし、本節では、ソルボサーマル法を用いて(1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 粒子の合成を再度試み、マグネシウム酸タングステン酸バリウムの固溶限界や、粒子形態とその原因について検討を行った。

#### 4. 3. 1. 実験

##### 4. 3. 1. 1. 試薬

本節で使用した試薬を以下に示す。

- Ba(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O (特級) / 関東化学(株) (98.0%)
- Ti(iPrO)<sub>4</sub> / 関東化学(株) (97.0%)
- Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・5H<sub>2</sub>O (特級) / 関東化学(株) (99.5%)
- Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O (特級) / 関東化学(株) (99.0%)
- Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O (特級) / 関東化学(株) (99.2%)
- Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (鹿特級) / 関東化学(株) (99.0%)
- NH<sub>3</sub> aq. (特級) / 関東化学(株) (15.8 mol/L)
- i-PrOH (特級) / 関東化学(株) (99.7%)

#### 4. 3. 1. 2. 装置

本節で使用した装置を以下に示す。

- 電子天秤(GR300) / AND Co.
- 回転溶解反応機(RDV-TM2) / 三愛化学(株)
- 遠心分離器(H-1500DR) / コクサン(株)
- 真空乾燥装置(AVO-310) / アズワン(株)
- 電気炉(YF-120-SP) / ヤマダデンキ(株)

#### 4. 3. 1. 3. 粒子合成（ソルボサーマル法）

(1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> (x = 0.00 – 0.08)粒子をソルボサーマル法で合成した。Fig. 4. 6. に、実験フローチャートを、Fig. 4. 7. に、反応装置概略図を、Table 4. 4. に出発原料仕込量一覧をそれぞれ示す。

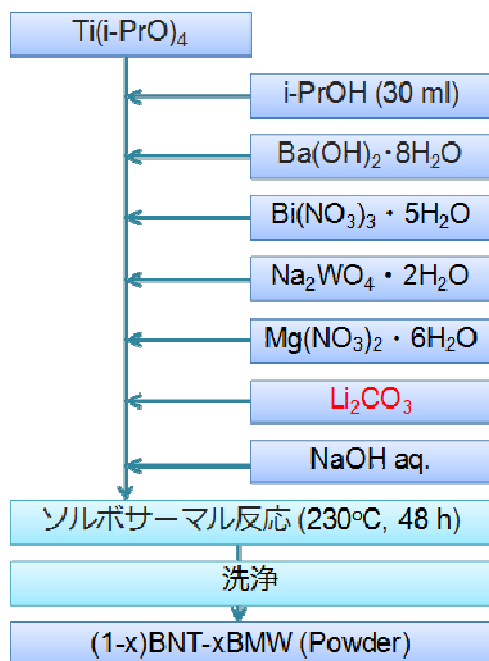


Fig. 4. 6. NBT-BMW 粒子の実験フローチャート

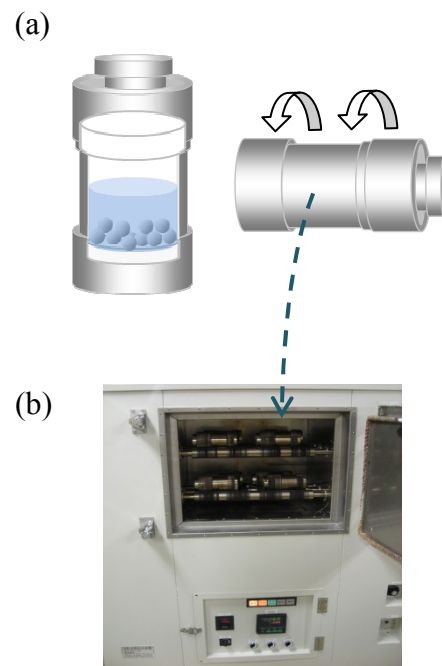


Fig. 4. 7. 反応装置概略図

(a) オートクレーブ, (b) 回転溶解反応機

Table 4. 4. 出発原料の仕込量一覧

(1-x)(Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub> -xBa(Mg <sub>0.5</sub> W <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub>  x	Ti(i-PrO) <sub>4</sub>		Ba(OH) <sub>2</sub> ・8H <sub>2</sub> O		Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ・5H <sub>2</sub> O		Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ・2H <sub>2</sub> O		Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		i-PrOH	NaOH aq. (12M)
	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	Vol. / [ml]	Vol. / [ml]
0.00	11.369	40.0	0.000	0.0	9.701	20.0	0.000	0.0	0.000	0.0	0.044	0.6	15.0	35.0
0.02	11.141	39.2	0.252	0.8	9.507	19.6	0.132	0.4	0.103	0.4	0.044	0.6		
0.04	10.914	38.4	0.505	1.6	9.313	19.2	0.264	0.8	0.205	0.8	0.044	0.6		
0.05	10.800	38.0	0.631	2.0	9.216	19.0	0.330	1.0	0.256	1.0	0.044	0.6		
0.06	10.687	37.6	0.757	2.4	9.119	18.8	0.396	1.2	0.308	1.2	0.044	0.6		
0.08	10.459	36.8	1.009	3.2	8.925	18.4	0.528	1.6	0.410	1.6	0.044	0.6		

100 ml テフロン容器に、Table 4.4. に示す仕込み量で Ti(i-PrO)<sub>4</sub>、i-PrOH、Ba(OH)<sub>2</sub>、Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (焼結助剤のため、2 章参照)、NaOH aq. をこの順番でそれぞれ加え、密封し、回転溶解反応装置 (Fig. 4. 7. 参照) を用いて 50 rpm、230 °C、48 h 反応させた。過剰なナトリウムを取り除くため、反応後、遠心分離器を用いて蒸留水で 6 回以上 (pH ~ 7 になるまで)、エタノール 1 回、アセトン 1 回の洗浄を行った。その後、真空乾燥機で 60°C、1 晩乾燥させ、(1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> (x = 0.00 – 0.08) 粒子を得た。

#### 4. 3. 2. 結果及び考察

Fig. 4. 8. に、得られた(1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 粒子の粉末 XRD 結果をそれぞれ示す。これより、得られた試料の主相はすべてペロブスカイト構造をもつチタン酸ナトリウムビスマス ((Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>) であった。しかし、x ≥ 0.06 では、(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> の他に BaTiO<sub>3</sub> や Na<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub>、Bi の不純物相が析出した。Fig. 4. 3. のクエン酸法によって合成したサンプルと比べ、本節のソルボサーマル法で合成したサンプルは、マグネシウム酸タングステン酸バリウム固容量を増加させることに成功した。これより、本ソルボサーマル法におけるマグネシウム酸タングステン酸バリウム (Ba(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>) の固溶限界は 6 at.% 程度であった。次に、2θ ≈ 45° の回折ピークに注目すると、Fig. 4. 3. と同様に、Ba(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 固容量増加に伴い回折ピーク位置が底角側へシフトした。なお、不純物相が生じた x > 0.06 の組成においてもこのシフトを確認できた。これより、不純物相が生じた後も格子内への元素固容量が増加し続けていることが示された。

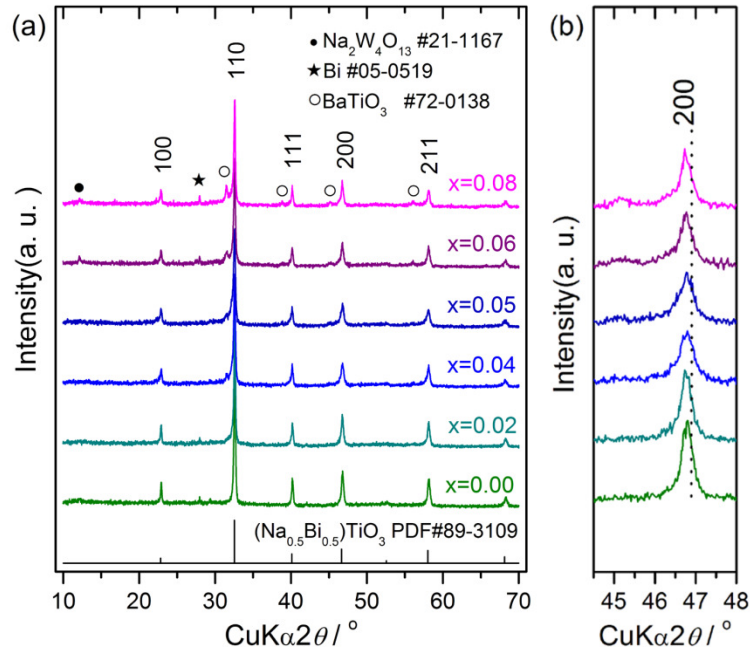
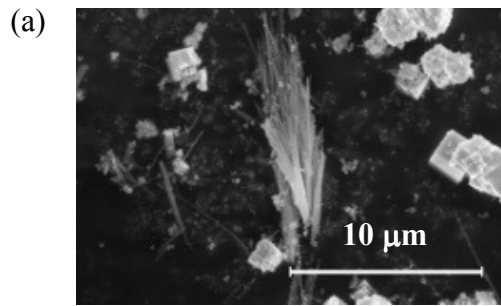

 Fig. 4. 8.  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  の粉末 XRD 結果

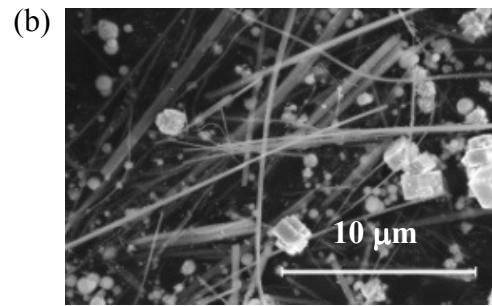
Fig. 4. 9. に、得られた試料の SEM 写真とアンドープチタン酸ナトリウムビスマスの TEM 写真および丸破線部分の SAED パターンをそれぞれ示す。これより、すべての組成で、直径 50 nm、長さ数十  $\mu\text{m}$  のワイヤー状粒子と、直径 0.5-4.0  $\mu\text{m}$  の凝集したキュービック状粒子の混相を確認した。SEM 写真は局所域の撮影であるが、この写真から、マグネシウム酸タングステン酸バリウム固溶量増加 ( $x \leq 0.05$ ) に伴い、ワイヤー状粒子の数が減り、長さも短くなったことを確認した。しかし  $x = 0.06$  では  $x = 0.02$  と同程度のワイヤー状粒子の数と長さに戻った。また、Fig. 4. 9. (f), (h) より、SAED パターンがきれいなスポットを示したことから、ワイヤー状粒子は単結晶であることが示された。

ここで、Fig. 4. 8. より、 $x = 0.00$ - $0.05$  の試料は、 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  の単一相であったことから、ワイヤー状粒子もキュービック状粒子も共に同一相 ( $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ) であると考えられる。しかし、粒子形態が異なった原因は、粒子の生成過程が異なったためと考える。一般的に、ワイヤー状粒子のように高いアスペクト比を持つ粒子は、昇温時などの非平衡状態で生成されることが多い。

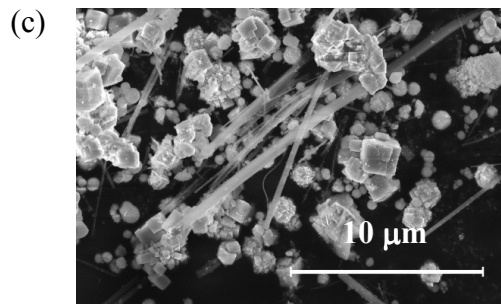




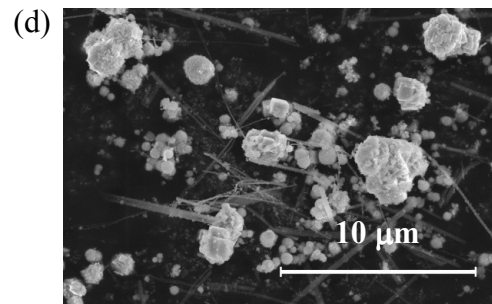
NBT-BMW ( $x = 0.00$ ) の SEM 写真



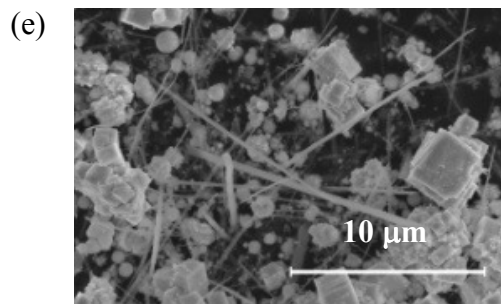
NBT-BMW ( $x = 0.02$ ) の SEM 写真



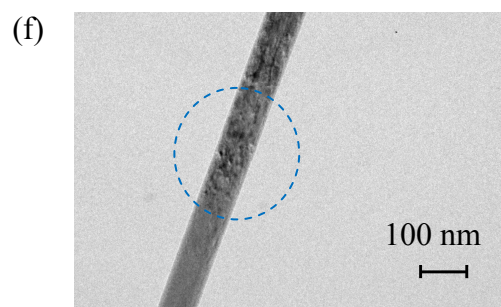
NBT-BMW ( $x = 0.035$ ) の SEM 写真



NBT-BMW ( $x = 0.05$ ) の SEM 写真



NBT-BMW ( $x = 0.06$ ) の SEM 写真



NBT-BMW ( $x = 0.00$ ) の TEM 写真



粒子 (f) の SAED パターン

Fig. 4. 9.  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  の SEM・TEM 写真

Fig. 4. 11. に、通常 48 h の反応時間で行っている合成を 6 h に短縮し、取り出したアンドープチタン酸ナトリウムビスマス粒子の粉末 XRD 測定結果を示す。これより、Fig. 4. 9. で現れた不純物ピークと異なるチタン酸ビスマス ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) に帰属できるピークを確認した。この  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  は、Fig. 4. 11. に示す斜方晶系ペロブスカイト構造をもち、単結晶において高い残留分極を有する強誘電体である。しかし、緻密化や合成が困難であるため高い圧電特性は報告されていない。この  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  粒子を液相法で合成すると、Fig. 4. 11. に示される結晶構造からアスペクト比の大きいワイヤー状粒子や板状粒子が形成されやすい<sup>[10, 11]</sup>。また、チタン酸ナトリウムビスマスは単純なペロブスカイト構造を有するため、液相合成では比較的キューブ状粒子が析出する。このことから粒子の生成過程は、本ソルボサーマル法の昇温過程において  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ワイヤー状前駆体粒子が析出、その後 230°C の保温過程においてワイヤー状の粒子形態を維持したまま、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  相から  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  相に結晶相転移を起こしたものと考ええる。一方、キュービック状粒子は直接  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  の核が粒成長したものと考ええる。この異なる粒子の生成・成長過程のため、最終生成物は、2 種類の粒子形態をもつ  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  単一相となったと考える。

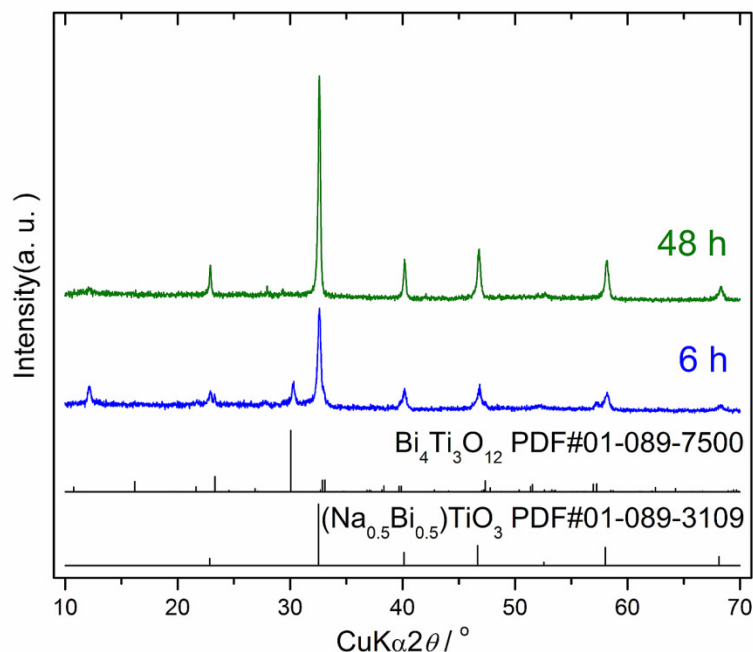


Fig. 4. 10.  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  粒子の粉末 XRD 結果

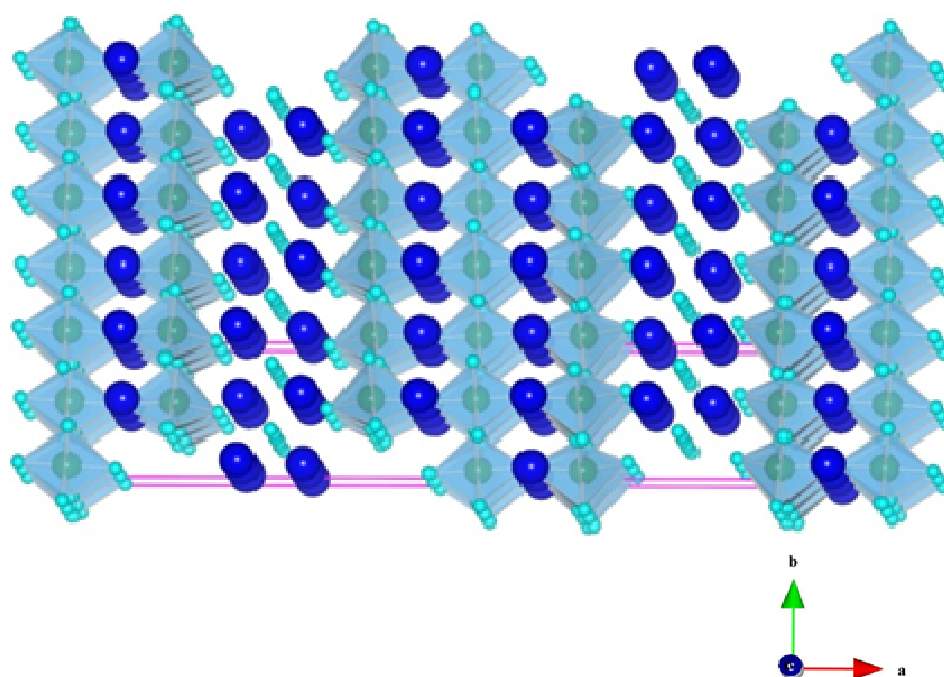


Fig. 4. 11. Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> の結晶モデル図

Table 4. 5. チタン酸ビスマス単結晶の一般特性<sup>[9]</sup>

Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> 式量	1171.5
結晶構造・結晶相	ペロブスカイト構造・斜方晶 ( <i>Aba2</i> )
格子定数	$a = 32.83 \text{ \AA}$ , $b = 5.411 \text{ \AA}$ , $c = 5.448 \text{ \AA}$
残留分極 $P_r$	$48 \text{ \mu C/cm}^2$
抗電界 $E_c$	$29 \text{ kV/cm}$

#### 4. 4. ソルボサーマル法による(1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>焼結体の作製と電気特性評価

4. 3. より、ソルボサーマル法を用いることで(1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> (x < 0.06) 単一相粒子の合成に成功した。さらに、このソルボサーマル法で合成した粒子は、クエン酸法と比べマグネシウム酸タンゲステン酸バリウムの固溶限界が高かった。仮に、4. 2. のクエン酸法粒子を用いた焼結体の単一相にならなかった理由が、一部固溶元素が粒子合成時にすでに格子内に固溶されておらず、アモルファス状態で存在し、焼結によってそのアモルファス不純物相が結晶化・成長したためであったとすると、このソルボサーマル法粒子を用いることで焼結体における不純物の析出を抑制できると考える。

そこで本節では、先の節(4. 3.)で合成した粒子を用いて焼結体を作製し、その電気特性を調査した。さらに、粒子形態の異なる混相になってしまったものの、一部ワイヤー状粒子を合成することに成功したため、焼結方法にも工夫し圧電特性のさらなる改善を試みた。

#### 4. 4. 1. 実験

##### 4. 4. 1. 1. 試薬

本章で使用した試薬を以下に示す。

- (1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> (x = 0.00-0.08) 粒子 / 4. 3.で合成
- 金ペースト (TR1301) / 田中貴金属(株)

##### 4. 4. 1. 2. 装置

本章で使用した装置を以下に示す。

- 電子天秤 (GR300) / AND Co.
- 電気炉 (YF-120-SP / SB-1415) / ヤマダデンキ(株) / MOTOYAMA (株)
- 耐電圧試験器 (TOS5000) / KIKUSUI Co.
- ステンレスヒータ (SUS316) / アズワン(株)
- デジタルマルチ温調器 (TXN700B) / アズワン(株)

#### 4. 4. 1. 3. 焼結体の作製（通常焼結、キャスト焼結）

先の節 (4. 3.) で合成した粒子を用い、通常焼結体とキャスト焼結体をそれぞれ作製した。Fig. 4. 12. に焼結体作製のフローチャートを示す。通常焼結体はこれまでと同様、成型体を作製し、大気中、 $1100^\circ\text{C}$ 、2 h の熱処理を行うことで得た。一方、キャスト焼結体では、はじめに粒子をエタノールに超音波分散させた後、粒子が自然沈降し、ワイヤー状粒子が配列することを期待し、Fig. 4. 13. に示す吸引濾過を行った。その後、配列粒子を  $80^\circ\text{C}$  で乾燥させ、配列を壊さないようそのまま一軸加圧、CIPを行い、成型体を得た。最後に、大気中、 $1100^\circ\text{C}$ 、2 h の熱処理を行うことで、キャスト焼結体を作製した。これまでと同様、得られた両焼結体の厚さ  $t$  が、直径  $d$  の  $1/15$  ( $= t/d$ ) となるよう切断と研磨を行った。さらに、その焼結体両表面に金ペースト塗布し、 $800^\circ\text{C}$ 、20 min で焼き付け、金電極とした。その後、 $60^\circ\text{C}$  シリコンオイルバス中、焼結体両端に 1.0 - 3.5 kV/mm の直流電界を 30 min かけ分極操作を行った。

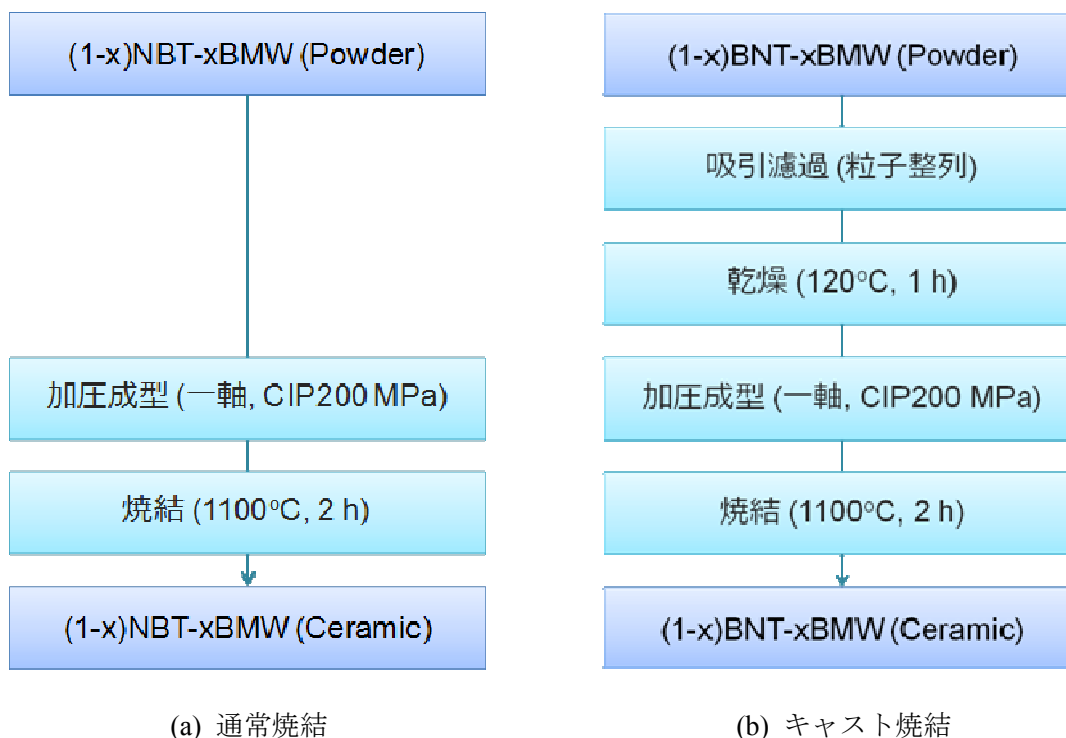


Fig. 4. 12.  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  焼結体作製のフローチャート

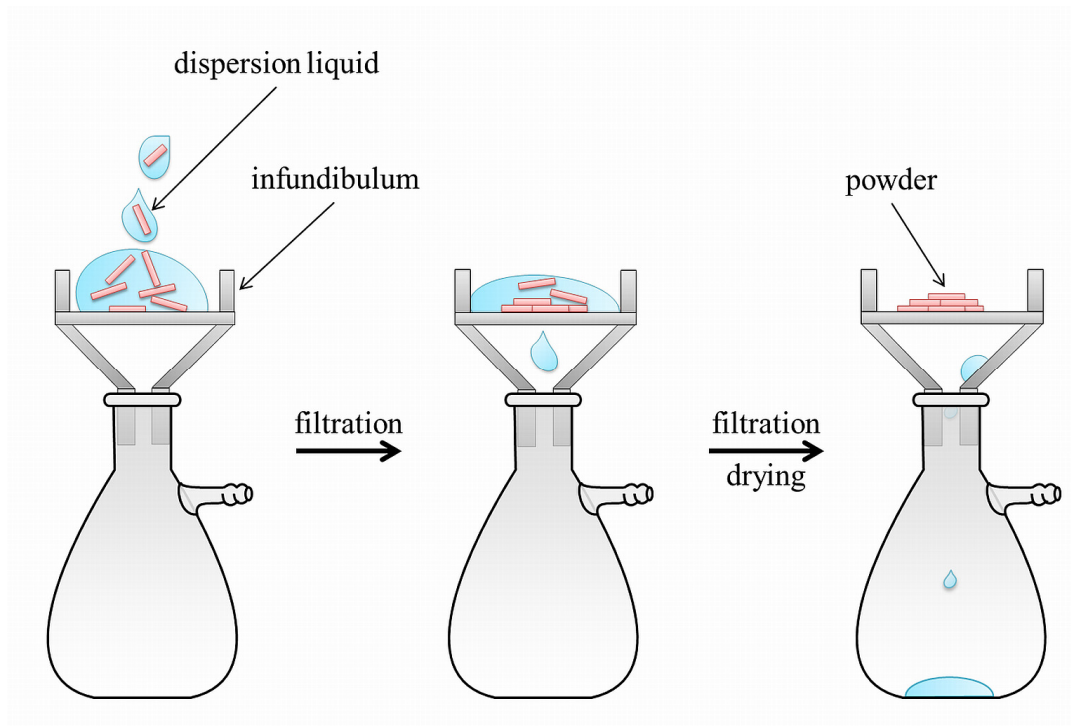


Fig. 4. 13. キャスト焼結法モデル図

#### 4. 4. 2. 結果及び考察

Fig. 4. 14. に、 $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  キャスト焼結体表面に行った XRD 結果を示す。これより、作製した焼結体の主相はすべてペロブスカイト構造を有するチタン酸ナトリウムビスマス ( $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ) であった。しかし、 $x \geq 0.06$  では、Fig. 4. 8. の粉末 XRD 結果と同様、 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  の他に  $\text{Na}_3\text{BiO}_3$  の不純物相が析出した。Fig. 4. 5. のクエン酸粒子を用いて作製した焼結体は、マグネシウム酸タングステン酸バリウムを 1 at.%でも固溶すると不純物相が析出していた。しかし、ソルボサーマル法粒子では、 $x < 0.06$  では、不純物相を生じない  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  の単一相焼結体を作製できた。これは、ソルボサーマル法を用いることで、バリウム、マグネシウム、タングステン等の固溶元素がチタン酸ナトリウムビスマス格子内にしっかり固溶されたためと考える。また、Fig. 4. 14. (b), (c) より、 $2\theta \approx 40^\circ, 47^\circ$  のピークを確認すると、マグネシウム酸タングステン酸バリウム固溶量増加に伴い、菱面体晶系を示す (003)/(021) ピークが正方晶系を示す (111) ピークに統一され、また、菱面体晶系を示



す (202) ピークは、正方晶を示す (002)/(200) ピークに分裂した。

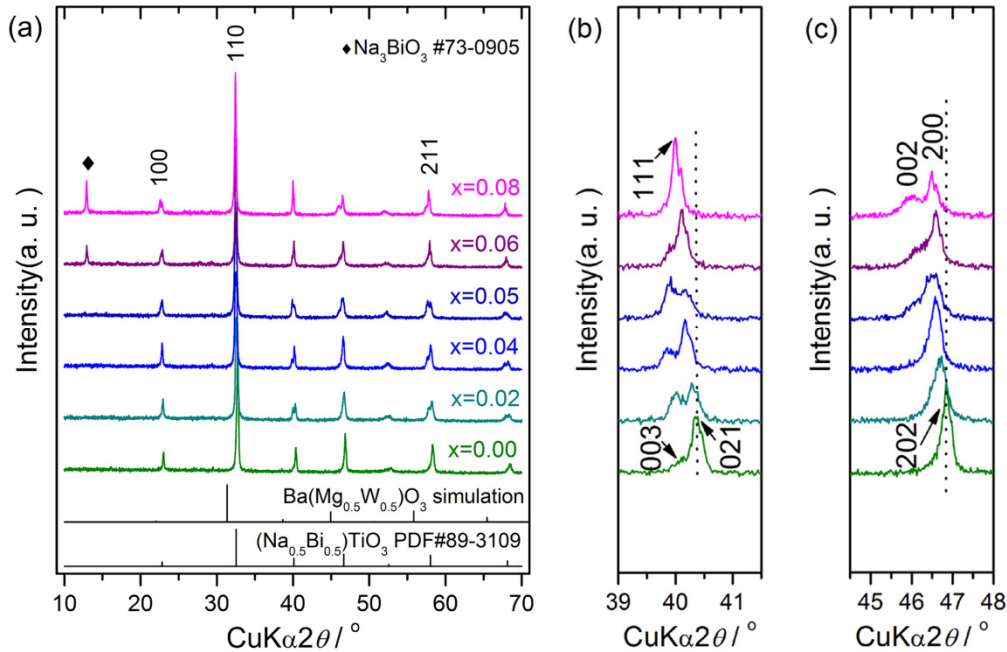


Fig. 4. 14.  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  キャスト焼結体表面の XRD 結果

格子定数変化をさらに詳しく調べるため、Fig. 4. 15. や Table 4. 6., 4. 7., に、マグネシウム酸タングステン酸バリウム固溶量に対する格子定数 (菱面体晶,  $R3cH$ ) 変化の関係をそれぞれ示す。これより、通常焼結、キャスト焼結関係なく全体的に、固溶量増加に伴い格子体積は増加傾向を示した。しかし、 $x \geq 0.06$  で、不規則な格子定数変化を示した。また、Table 4. 6., 4. 7. から、 $x \geq 0.06$  で、算出値の偏差が大きくなってしまい、格子定数の値が正確に求められなかった。これは、今回菱面体晶系で格子定数を計算したため、正方晶系成分が多くなる  $x \geq 0.06$  では、計算ズレが起こったものとする。この結果や先の Fig. 4. 14. の XRD 結果から、マグネシウム酸タングステン酸バリウムをチタン酸ナトリウムビスマスに固溶することで、菱面体晶から正方晶への結晶相転移が起こり、 $x \approx 0.05$  で菱面体晶-正方晶の結晶相境界 (MPB) が存在することが示された。

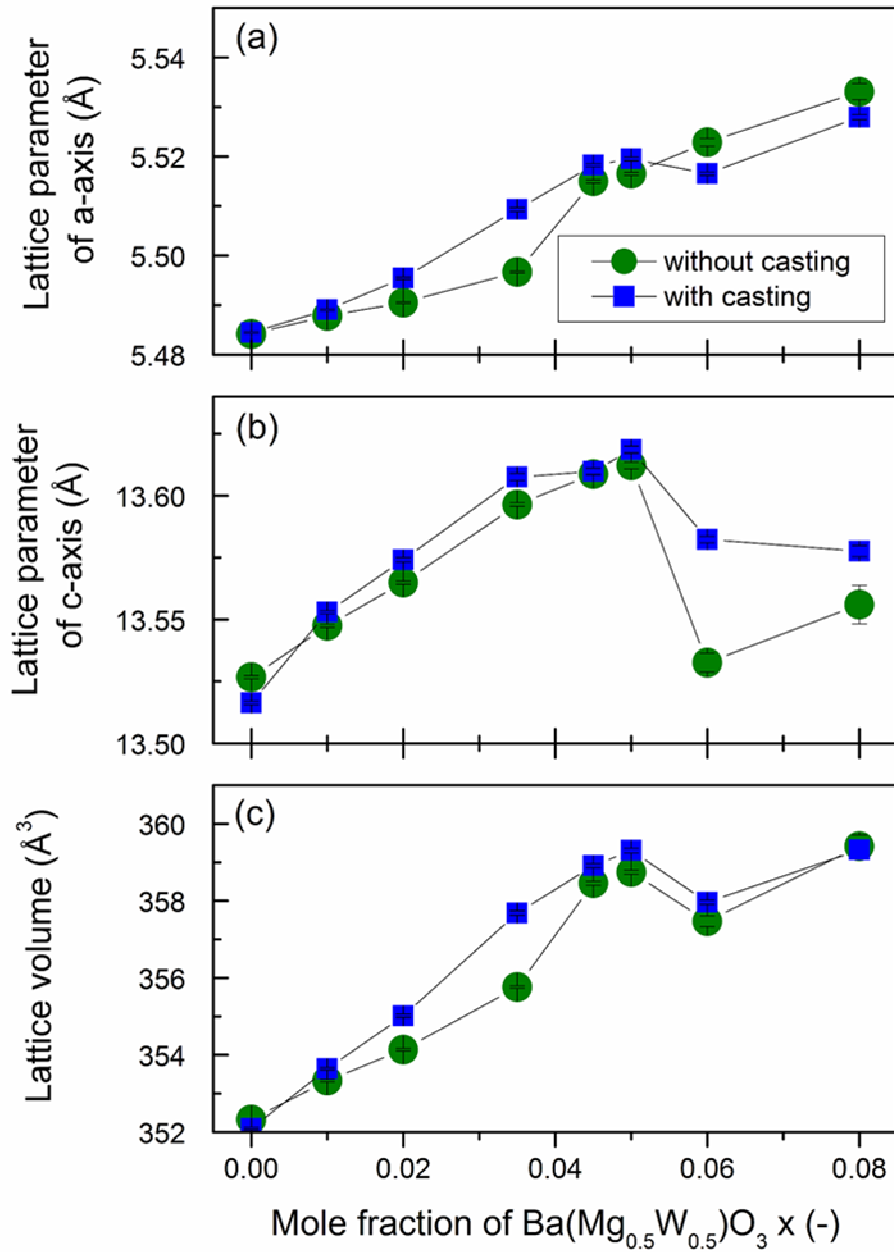


Fig. 4. 15.  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  焼結体の格子定数変化



Table 4. 6.  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  通常焼結体格子定数一覧

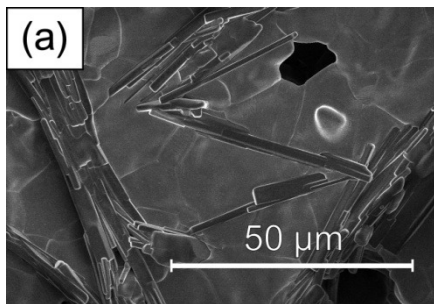
$x$	$a$	$c$	$V$
0.000	5.4842(2)	13.5267(7)	352.33(3)
0.010	5.4878(2)	13.5475(7)	353.34(3)
0.020	5.4905(2)	13.5649(7)	354.14(3)
0.035	5.4967(2)	13.5964(7)	355.76(3)
0.045	5.5150(3)	13.609(1)	358.46(5)
0.050	5.5165(3)	13.612(1)	358.75(5)
0.060	5.5229(8)	13.533(4)	357.5(1)
0.080	5.533(1)	13.556(8)	359.4(3)

Table 4. 7.  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  キャスト焼結体格子定数一覧

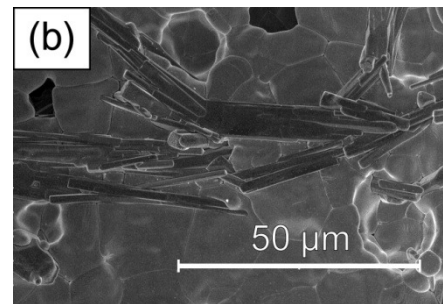
$x$	$a$	$c$	$V$
0.000	5.4845(2)	13.5163(7)	352.09(3)
0.010	5.4891(2)	13.5530(6)	353.64(3)
0.020	5.4955(3)	13.5741(9)	355.02(4)
0.035	5.5093(4)	13.608(1)	357.69(6)
0.045	5.5183(3)	13.610(1)	358.91(5)
0.050	5.5195(4)	13.619(1)	359.30(6)
0.060	5.5166(3)	13.582(1)	357.96(6)
0.080	5.5279(5)	13.578(2)	359.32(7)

Fig. 4. 16. に、 $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  通常焼結体とキャスト焼結体 (焼結温度: 1100°C) 破断面の SEM 写真をそれぞれ示す。これより、すべての焼結体において、多少の空隙は見受けられるものの焼結相対密度 > 90%を示した。また、同組成において、キャスト焼結体は、通常焼結体と比べ高い焼結密度が得られた。通常焼結法とキャスト焼結法では、粒子配列操作以外、原料粒子や焼結温度、焼結時間はすべて同じであることから、この焼結密度の違いは、エタノール中で行った分散・濾過により成型体内の粒子が、より密に詰まったためと考える。Fig. 4. 16. (a), (b)より、通常焼結体・キャスト焼結体共に焼結後もワイヤー状粒子の形態は維持されていた。し

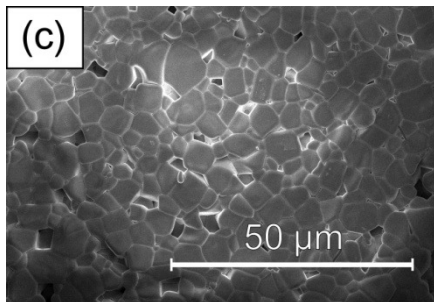
かし、通常焼結体ではワイヤー状粒子の向きがランダムだったのに対し、キャスト焼結体では、ワイヤー状粒子が特定の方向に配列していた。さらに、Fig. 4. 16. (a, c, e) と (b, d, f) より、マグネシウム酸タングステン酸バリウム固溶量増加に伴い、ワイヤー状粒子の長さや数が減少していた。一方、ワイヤー状粒子以外の不定形粒子に注目すると、マグネシウム酸タングステン酸バリウム固溶量増加に伴い、粒子径が減少傾向を示した。これは、多量の Na や Bi、Ti 元素に対して、少量に存在する Ba や Mg、W が粒子の自由成長を抑制したためと考える。同様の報告が松原等によって報告されている<sup>[12]</sup>。



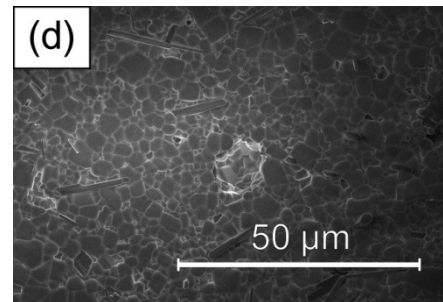
$x = 0.000$ , 通常焼結, 1100 °C, 相対密度: 91.5%



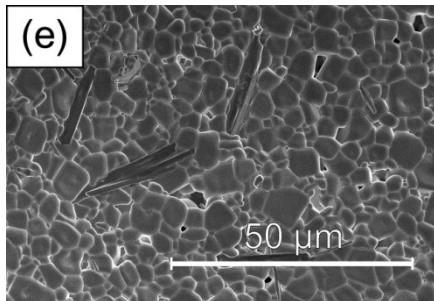
$x = 0.000$ , キャスト焼結, 1100 °C, 92.1%



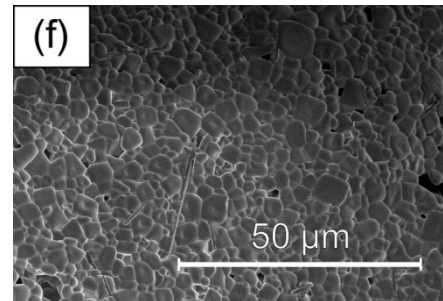
$x = 0.035$ , 通常焼結, 1100 °C, 92.7%



$x = 0.035$ , キャスト焼結, 1100 °C, 94.7%



$x = 0.050$ , 通常焼結, 1100 °C, 93.5%



$x = 0.050$ , キャスト焼結, 1100 °C, 95.3%

Fig. 4. 16.  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  焼結体破断面の SEM 写真

Fig. 4. 17., Table 4. 8., 4. 9. に、(1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 焼結体の Ba(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 固溶量に対する圧電特性の関係 (焼結温度, *Sint. Temp.*, 密度,  $\rho$ , 相対密度,  $\rho'$ , 分極後の比誘電率,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , 弾性定数,  $S_{11}^E$ , 圧電定数,  $d_{33}$ , 電気機械結合係数,  $k_p$ , 機械的品質係数,  $Q_m$ , 位相, *Phase*) をそれぞれ示す。Fig. 4. 17. (a), (b)より、マグネシウム酸タングステン酸バリウム固溶量増加に伴い、電気機械結合係数  $k_p$  や圧電定数  $d_{33}$  は増加し、 $x = 0.05$  で最大値 ( $k_p$ ,  $d_{33}$ , 焼結方法) = (24.7%, 108 pC/N, 通常焼結), (26.5%, 112pC/N, キャスト焼結) をとった後、減少した。この圧電特性の向上は、Fig. 4. 14., 4. 15. より、この  $x = 0.05$  付近で菱面体晶-正方晶の結晶相境界が存在するためや Fig. 4. 16. より、粒子サイズの減少によるドメイン密度の増加によるものとする。

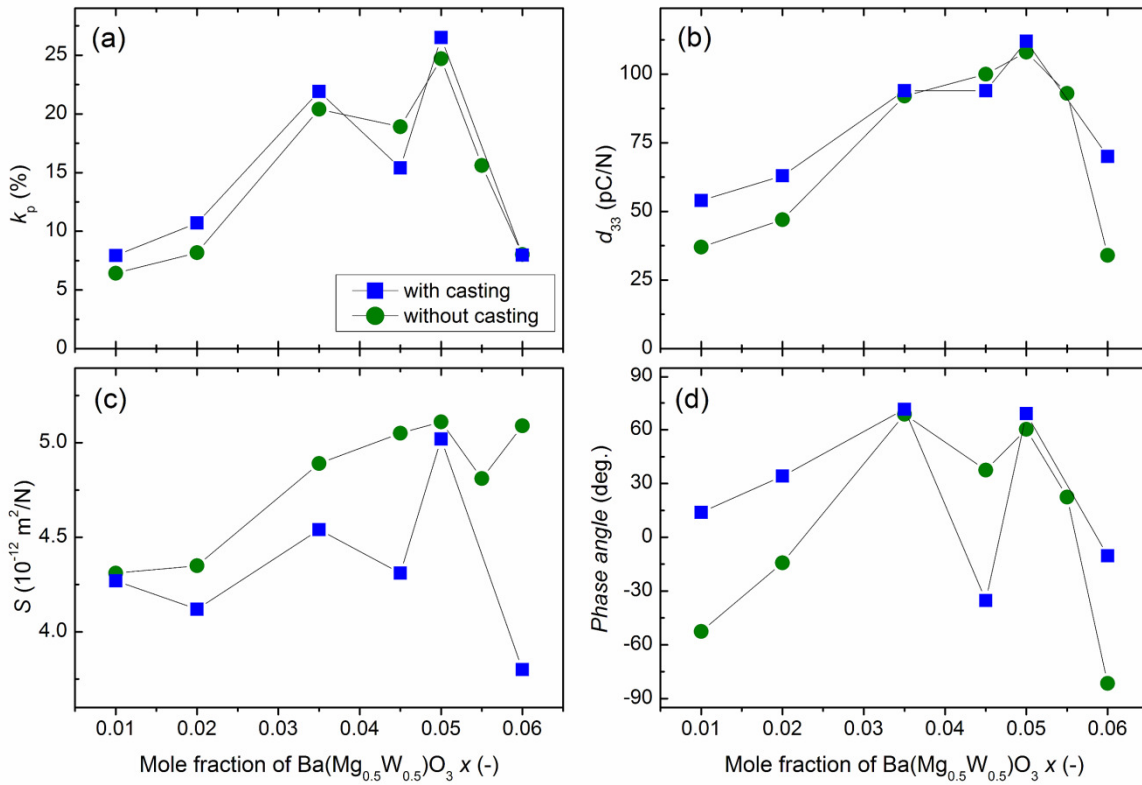


Fig. 4. 17. (1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 焼結体の Ba(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 固溶量に対する圧電特性の関係 (a) 電気機械結合係数,  $k_p$ , (b) 圧電定数,  $d_{33}$ , (c) 弾性コンプライアンス  $S$ , (d) 位相, *Phase angle*

また、キャスト焼結体の方が、通常焼結体より高い圧電特性を示した。この特性の違いは、キャスト焼結体の方では、ワイヤー状粒子が同方向に配列しており、密度も高かったためと考える。よって、ワイヤー状粒子の数が多い  $x = 0.01$  や  $0.02$  では、圧電特性の差がより顕著に表れ、 $x > 0.035$  では差が小さかったものとする。

これまでに、Chen 等は、クエン酸法によって(1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBaTiO<sub>3</sub> 粒子を合成し、 $x = 0.06$  で、最大値  $d_{33} = 176 \text{ pC/N}$ 、 $k_p = 21.2\%$ 、 $T_d = 88^\circ\text{C}$  になることを報告した<sup>[13]</sup>。この結果と比べると本ソルボサーマル法で合成した(1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 新規固溶体は、高い電気機械結合係数 ( $k_p = 26.5\%$ ) と脱分極温度 ( $T_d^* = 145^\circ\text{C}$ , Fig. 4. 18. 参照) を示した。

Table 4. 8. (1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 通常焼結体の圧電特性一覧

	$x$	0.010	0.020	0.035	0.045	0.050	0.055	0.060
a	<i>Sint. Temp.</i> ( $^\circ\text{C}$ )	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100
b	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	5.57	5.62	5.56	5.63	5.61	5.66	5.31
c	$\rho'$ (%)	93.1	94.1	92.7	94.1	93.5	94.6	88.9
d	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (-)	359	371	390	437	553	729	5.03
e	$S_{11}^E$ ( $10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ )	4.31	4.35	4.89	5.05	5.11	4.81	5.09
f	$d_{33}$ (pC/N)	37	47	92	100	108	93	34
g	$k_p$ (%)	6.42	8.18	20.4	18.9	24.7	15.6	8.02
h	$Q_m$ (-)	190	272	286	134	130	107	20.4
i	phase (deg.)	-52.6	-14.3	68.7	37.5	60.3	22.4	-81.6

(a) 焼結温度, *Sint. Temp.*, (b) 密度,  $\rho$ , (c) 相対密度,  $\rho'$ , (d) 分極後の比誘電率,  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ , (e) 弾性定数,  $S_{11}^E$ , (f) 圧電定数,  $d_{33}$ , (g) 電気機械結合係数,  $k_p$ , (h) 機械的品質係数,  $Q_m$ , (i) 位相, *Phase*

Table 4. 8. (1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> キャスト焼結体の圧電特性一覧

$x$	0.010	0.020	0.035	0.045	0.050	0.060
a $S_{int. Temp. (^{\circ}C)}$	1100	1100	1100	1100	1100	1100
b $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5.60	5.65	5.68	5.54	5.71	5.37
c $\rho'$ (%)	93.7	94.6	94.7	92.6	95.3	92.6
d $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (-)	341	402	429	462	594	2.99
e $S_{11}^E$ (10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /N)	4.27	4.12	4.54	4.31	5.02	3.80
f $d_{33}$ (pC/N)	54	63	94	94	112	70
g $k_p$ (%)	7.93	10.7	21.9	15.4	26.5	7.97
h $Q_m$ (-)	591	414	277	45.9	166	347
i phase (deg.)	13.9	34.2	71.4	-35.4	69.0	-10.3

(a) 焼結温度,  $S_{int. Temp.}$ , (b) 密度,  $\rho$ , (c) 相対密度,  $\rho'$ , (d) 分極後の比誘電率,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , (e) 弾性定数,  $S_{11}^E$ , (f) 圧電定数,  $d_{33}$ , (g) 電気機械結合係数,  $k_p$ , (h) 機械的品質係数,  $Q_m$ , (i) 位相,  $Phase$

Fig. 4. 18. に、分極前(1-x)(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-xBa(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失変化をそれぞれ示す。これより、 $x = 0.00$  のアンドープチタン酸ナトリウムビスマスでは、2つのブロードな比誘電率ピークを、 $x = 0.035$  や  $0.050$  では、1つのブロードなピークを確認した。最大ピークが示す温度は最大温度  $T_m$  と定義され、その手前に存在する低いピークが示す温度は脱分極温度  $T_d$  と定義される。この脱分極温度  $T_d$  は分極操作後の誘電損失のカーブからも求めることが出来る<sup>[14, 15]</sup>。しかし、分極操作前の結果から求めた  $T_d^*$  は実際の  $T_d$  より低く見積もられる<sup>[15, 16]</sup>。この  $T_d$  は強誘電体と反強誘電体の境界を示す温度である。Fig. 4. 18. (d)より、マグネシウム酸タングステン酸バリウム固溶量増加に伴い、 $T_m$  や  $T_d$  は減少し、 $x = 0.050$  でそれぞれ 235°C, 145°C であった。また、 $x = 0.035$  や  $0.050$  において通常焼結法とキャスト焼結法による比誘電率挙動に違いは現れなかった。

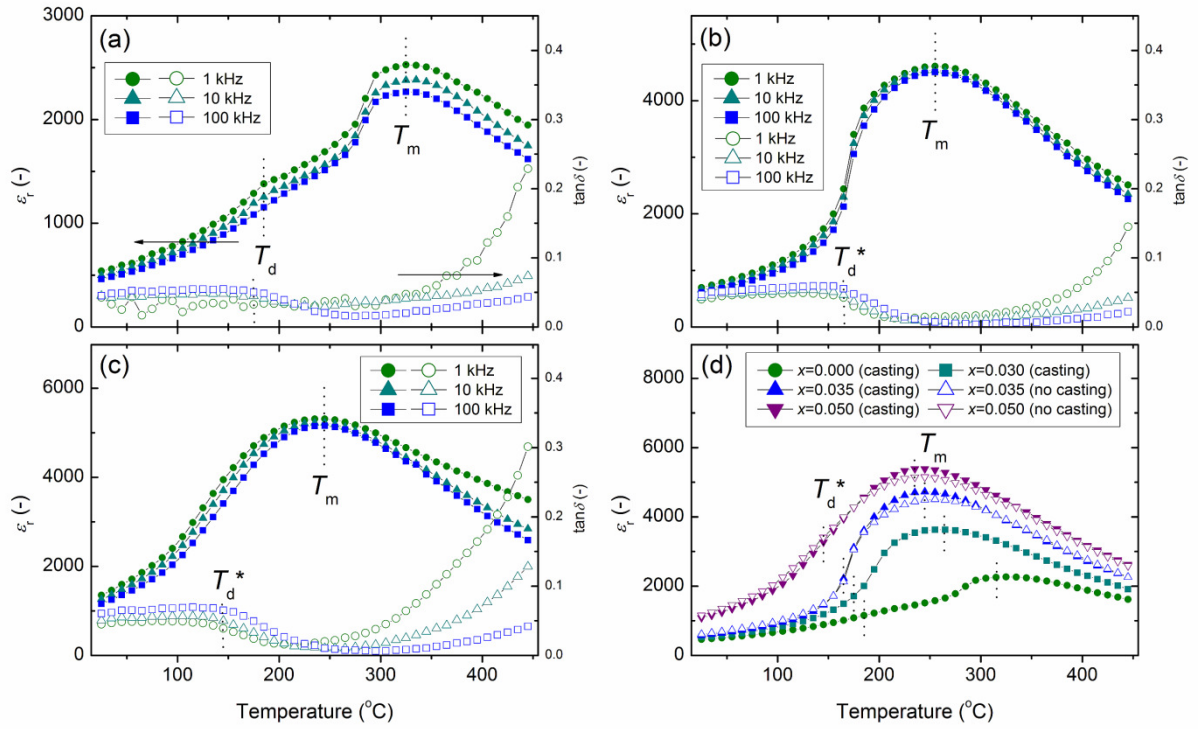


Fig. 4. 18.  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  焼結体の温度に対する比誘電率・誘電損失結果の関係 (a)  $x = 0.000$  (1-100 kHz, キャスト焼結), (b)  $x = 0.035$  (1-100 kHz, キャスト焼結), (c)  $x = 0.050$  (1-100 kHz, キャスト焼結), (d) (a)  $x = 0.00 - 0.05$  (100 kHz)

## 4. 5. 結言

第4章では、溶液法を用いて  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  新規固溶体の合成を試みた。合成方法や固溶量を検討することで以下の知見を得た。

- 1) ソルボサーマル法を用いることで、 $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  ( $x < 0.06$ ) 新規固溶体単一相粒子の合成に成功した。
- 2) 得られた粒子は立方状粒子とワイヤー状粒子の混相であった。
- 3) チタン酸ナトリウムビスマスにマグネシウム酸タングステン酸バリウムを 5 at.% 固溶することで菱面体晶-正方晶の結晶相境界 (MPB) を得た。
- 4) キャスト焼結法を用いることで、焼結密度とワイヤー状粒子の配列が改善され、高い圧電特性 ( $d_{33} = 112\text{pC/N}$ ,  $k_p = 26.5\%$ ) が得られた。
- 5) 最大圧電特性を示した  $x = 0.05$  において、脱分極温度  $T_d$  や最大温度  $T_m$  はそれぞれ  $145^\circ\text{C}$ 、 $235^\circ\text{C}$  であった。

## 参考文献

- [1] R. Ranjan et al., *Solid State Commun.*, **135**, 394 (2005)
- [2] B. Jaffe, *Piez. Ceram., Acad. Pre.*, 205 (1971)
- [3] H. Nagata et al., *Ceram. Trans.*, **167**, 213 (2005)
- [4] Y. Oshima, *Key Eng. Mat.*, **445**, 59 (2010)
- [5] B. E. Daniel et al., *J. Solid State Chem.*, **184**, 2293 (2011)
- [6] T. Takenaka et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 9B, 2236 (1991)
- [7] H. Yilmaz et al., *J. Electroceramics*, **11**, 207 (2003)
- [8] Y. M. Chiang et al., *Appl. Phys. Letters*, **73**, 25 (1998)
- [9] Y. Kitanaka et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 09MC06 (2010)
- [10] X. Gao et al., *J. Electroceram.*, **16**, 477 (2006)
- [11] S. Shi et al., *J. Alloy Comp.*, **519**, 25 (2012)
- [12] M. Matsubara et al., *J. Appl. Phys.*, **97**, 114105 (2005)
- [13] M. Chen et al., *J. Eur. Ceram.*, **28**, 843 (2008)
- [14] Y. Hiruma et al., *J. Appl. Phys.*, **104**, 124106 (2008)
- [15] Y. Hiruma et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 7409 (2006)
- [16] S. T. Zhang et al., *J. Appl. Phys.*, **103**, 034108 (2008)





## 第5章 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ナノ粒子合成と圧電特性

### 5. 1. 緒言

チタン酸ジルコン酸バリウム ( $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ ) は菱面体晶-立方晶の結晶相境界を持ち、チタン酸バリウムカルシウム ( $(\text{Ba},\text{Ca})\text{TiO}_3$ ) は正方晶-立方晶の結晶相境界をもつ。チタン酸ジルコン酸バリウムカルシウム ( $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ , BCTZ) は、これらふたつの物質の固溶体であり、Fig. 5. 1. より、Liu 等によって  $(x, y) = (0.15, 0.10)$  において菱面体晶-正方晶-立方晶の三重臨界点をもち、圧電特性が飛躍的に向上することが報告されている<sup>[1]</sup>。Table 5. 1. にチタン酸ジルコン酸バリウムカルシウムの一般特性を示す。これより、圧電定数  $d_{33}$  が 620 pC/N とかなり大きく、抗電界  $E_c$  が 1.7 kV/cm と小さいことから、ソフト圧電材料として期待される。しかし、キュリー点  $T_c$  が 93°C であり、使用温度域の小さいことが欠点である。これまでと同様に、焼結体内部粒子径を制御することで圧電特性を向上させることが出来れば、三重臨界点をずらした高いキュリー点を持つ組成においても、高い圧電特性を得ることが出来ると考える。ここで、液相合成のひとつである溶融アルカリ法は、微粒子を得るのに最適な方法である。この溶融アルカリ法は、溶媒に水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの混合物をも用いる。170°C 付近で、その水酸化物混合物が固体から液体に相変化するため、170°C

以上で同時に液相反応が起こるだけではなく、その粘度や塩基性のため粒成長の抑制や反応温度を低下させる特徴を持つ。

そこで、本研究では溶融アルカリ法を用いてチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) の Ba サイトにカルシウムを、Ti サイトにジルコニウム固溶した  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  の合成を試みた結果、焼結特性や圧電特性について興味深い知見を得ることが出来た。本章ではそれらの結果について述べる。

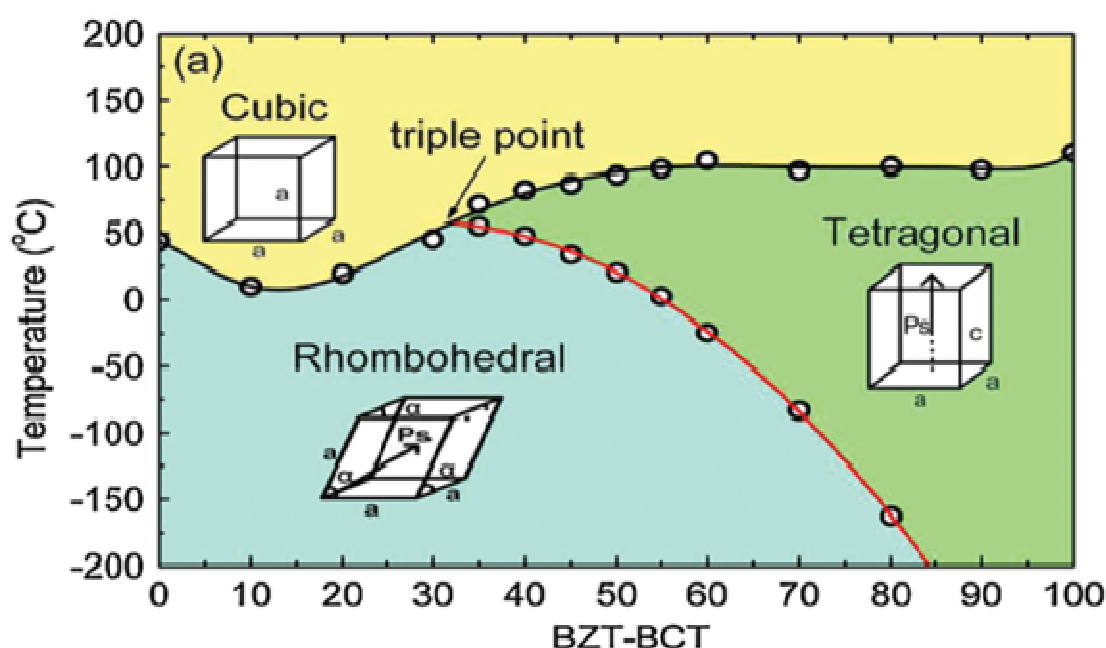


Fig. 5. 1.  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  の結晶系状態図

Table 5. 1. チタン酸ジルコン酸バリウムカルシウムの一般特性 <sup>[1]</sup>

$(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ の式量	222.9
結晶構造・結晶相	ペロブスカイト構造・菱面体晶-正方晶-立方晶
圧電定数 $d_{33}$	620 pC/N
残留分極 $P_r$	14.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
比誘電率 $\epsilon_r$	3060
抗電界 $E_c$	1.7 kV/cm
キュリー点 $T_c$	93°C

## 5. 2. 実験方法

### 5. 2. 1. 試薬

本節で使用した試薬を以下に示す。

- $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (鹿特級) / 関東化学(株) (97.0%)
- $\text{TiO}_2$  / メルク(株) (98.0%)
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (試薬特級) / 和光純薬工業(株)
- $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (鹿特級) / 関東化学(株) (99.0%)
- $\text{NaOH}$  (特級) / 関東化学(株) (97.0%)
- $\text{KOH}$  (特級) / 関東化学(株) (86.0%)
- $\text{BaTiO}_3$  (BT-05) / 堺化学工業(株)
- 金ペースト (TR1301) / 田中貴金属(株)

### 5. 2. 2. 装置

本節で使用した装置を以下に示す。

- 電子天秤 (GR300) / AND Co.
- 回転溶解反応機 (RDV-TM2) / 三愛化学(株)
- 攪拌機 (RCN-7D) / EYELA Co.
- 遠心分離器 (H-1500DR) / コクサン(株)
- 真空乾燥装置 (AVO-310) / アズワン(株)
- 電気炉 (YF-120-SP / SB-1415) / ヤマダデンキ(株) / MOTOYAMA (株)
- 耐電圧試験器 (TOS5000) / KIKUSUI Co.
- ステンレスヒータ (SUS316) / アズワン(株)
- デジタルマルチ温調器 (TXN700B) / アズワン(株)

### 5. 2. 3. 粒子合成 (溶融アルカリ法、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ )

チタン酸ジルコン酸カルシウムバリウム  $((\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3)$  粉末を溶融アルカリ法で合成した。また、比較のため市販品  $\text{BaTiO}_3$  (BT-05) を用意した。Fig. 5. 2. に実験フローチャートを、Table 5. 2. に出発原料仕込一覧をそれぞれ示す。

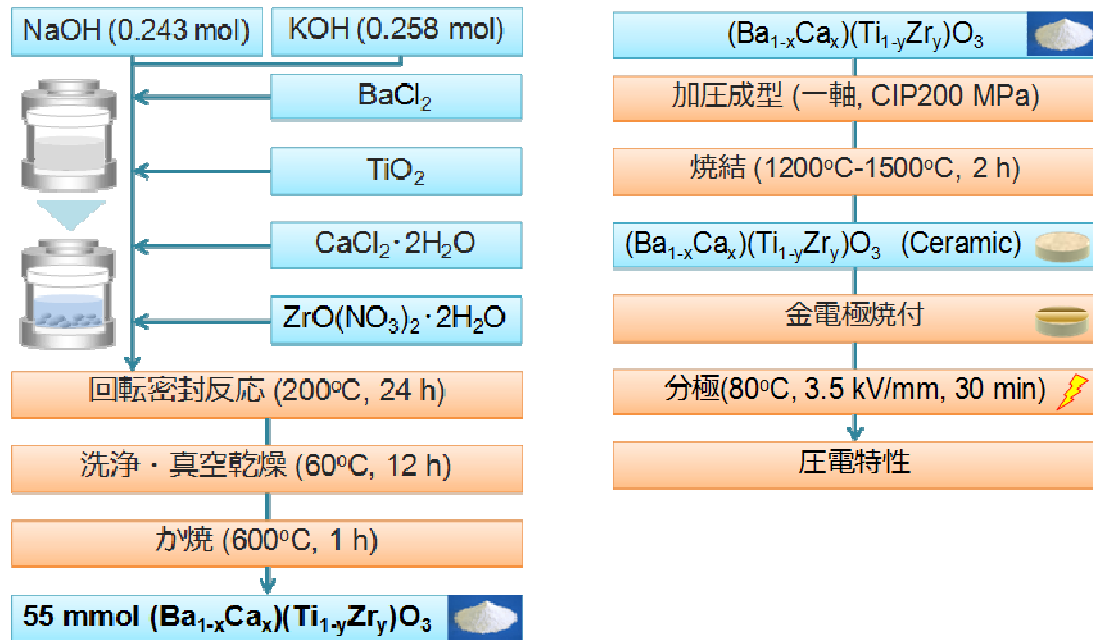
Fig. 5. 2.  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  実験フローチャート

Table 5. 2. 出発原料の仕込一覧

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$		$\text{BaCl}_2$		$\text{TiO}_2$		$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{NaOH}$		$\text{KOH}$	
$x$	$y$	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]	mass. / [g]	[mmol]
0.00	0.00	11.453	55.0	4.395	55.0	0.000	0.0	0.000	0.0	9.72	243	14.5	258
0.05	0.03	10.880	52.3	4.263	53.4	0.404	2.8	0.441	1.7				
0.07	0.05	10.651	51.2	4.175	52.3	0.566	3.9	0.735	2.8				
0.11	0.06	10.193	49.0	4.131	51.7	0.889	6.1	0.882	3.3				
0.13	0.08	9.964	47.9	4.043	50.6	1.051	7.2	1.176	4.4				
0.20	0.20	9.162	44.0	3.516	44.0	1.617	11.0	2.940	11.0				

100 ml テフロン容器に、10 個のテフロンボール(直径: 7/16 インチ)を入れた。その後、Table 5. 2. に示す仕込み量で  $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$  をこの順番でそれぞれ加え、密封し、回転溶解反応装置を用いて 100 rpm、200 °C、24 h 反応させた。反応後、遠心分離器を用いて蒸留水で 6 回以上 (pH ~ 7 になるまで)、エタノール 1 回、アセトン 1 回の洗浄を行った。その後、真空乾燥機で 60°C、1 晩乾燥させ、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  粒子を得た。

#### 5. 2. 4. 焼結体の作製

焼結体の作製は、『2.3.1. 実験方法』と同様の試薬・装置・手順で行った。2.0 g チタン酸ジルコン酸カルシウムバリウム  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  粉末を直径  $\phi 20$  mm の金型に封入し、一軸加圧を 25 MPa、5 min 行い円板状の成型体を作製した。その成型体を、静水等方加圧成型 (CIP) を用いて 210 MPa で 15 min 加圧処理した。その後、得られた成型体に電気炉を用いて、大気中、1200-1500°C、2 h の熱処理をおこない焼結体を得た。得られた焼結体の厚さ  $t$  が直径  $d$  の  $1/15$  ( $= t/d$ ) となるよう切断と研磨を行った。さらに、その焼結体両表面に金ペースト塗布し、800°C、20 min で焼き付け、金電極とした。その後、80°C シリコンオイルバス中、焼結体両端に 1.0-3.5 kV/mm の直流電界を 30min 加え、分極操作を行った。

#### 5. 3. 結果及び考察

Fig. 5.3. に、熔融アルカリ法で合成した  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  粒子の粉末 XRD 結果を示す。これより、得られた試料  $(0.00, 0.00) < (x, y) < (0.20, 0.20)$  は、すべてペロブスカイト構造を示すチタン酸バリウム (PDF#72-0138) の単一相であり、不純物相は確認されなかった。これまでのソルボサーマル合成と同様に粉末段階では、 $2\theta \approx 45^\circ$  のピークが分離しておらず立方晶系を示した。また、このピークは、カルシウムやジルコニウム固容量の増加に伴い底角側へシフトしていた。ブラッグの条件より、底角側へのシフトは格子体積の増加を示す。Table 5.3. より、 $\text{Ca}^{2+}$  (1.35 Å, CN: 12) のイオン半径は  $\text{Ba}^{2+}$  (1.61 Å, CN: 12) より小さく、 $\text{Zr}^{4+}$  (0.72 Å, CN: 6) のイオン半径は  $\text{Ti}^{4+}$  (0.61 Å, CN: 6) より大きいので、ベガード則に従うとすると、カルシウムの固溶は格子体積を減少させ、ジルコニウムの固溶は格子体積を増加させる。このため、単純に格子体積の増減からカルシウムとジルコニウムの同時固溶について述べることは出来ないが、少なくともジルコニウムの格子内固溶が示唆された。

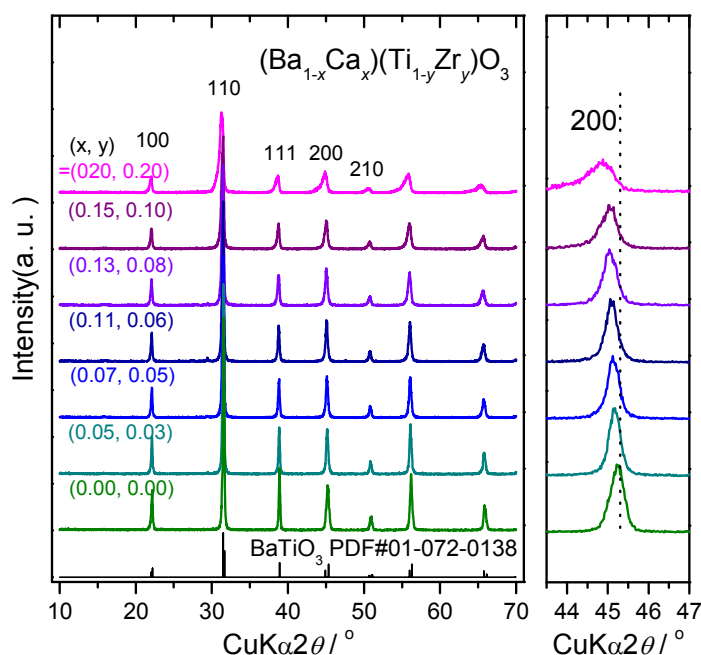
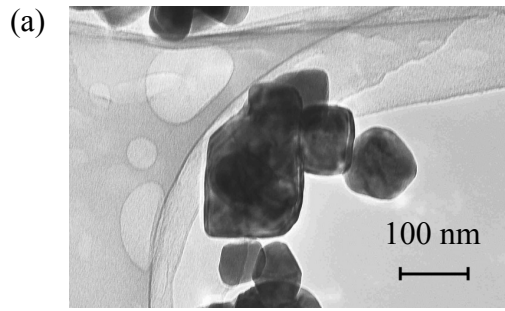
Fig. 5. 3.  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  粒子の粉末 XRD 結果

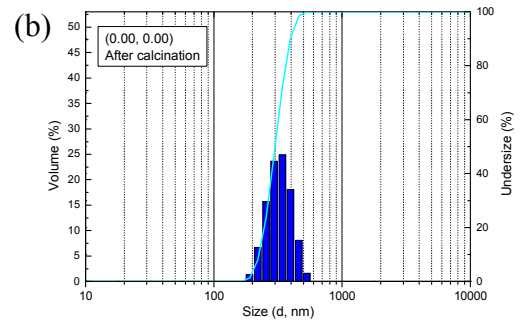
Table 5. 3. 各元素のイオン半径一覧

配位数	12		6				
元素名	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ti}^{4+}$	$\text{Ti}^{3+}$	$\text{Zr}^{4+}$	$\text{O}^{2-}$	$\text{OH}^-$
イオン半径 (Å)	1.61	1.35	0.61	0.67	0.72	1.40	1.30

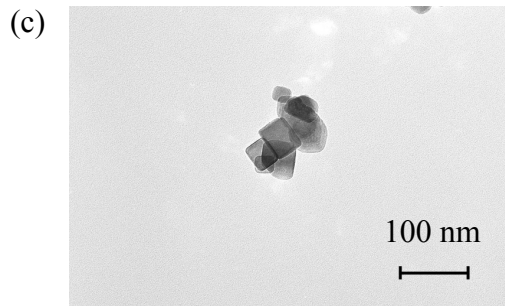
Fig. 5. 4. に、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  粒子と市販品の TEM 写真とそれに対応する粒度分布結果をそれぞれ示す。これより、熔融アルカリ法を用いて合成した粒子は、立方状に近い形態を有しており、市販品と比べても粒子径は小さく 20-100 nm であった。さらに、カルシウムやジルコニウム固溶量増加に伴い、粒子径の減少と形態の立方状化が促進した。粒子径の減少は粒度分布からも確認出来、また、粒度分布が狭くなっていることから、カルシウムやジルコニウムの固溶は、粒子サイズ減少に加え、粒子サイズの均一化も促進することがわかった。これは、多量に存在するバリウムやチタンに対して、少量のカルシウムやジルコニウムが粒子の自由成長を抑制したためと考ええる。



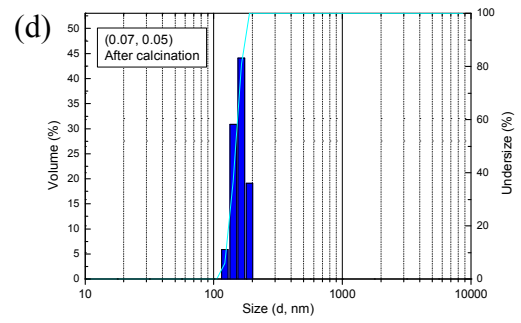
$\text{BaTiO}_3$



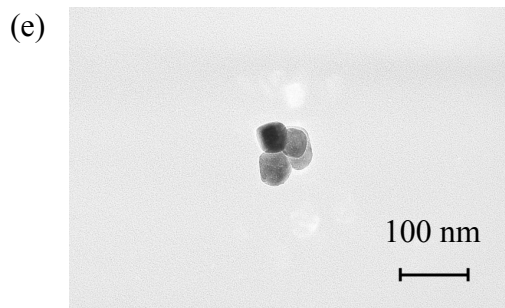
$\text{BaTiO}_3$



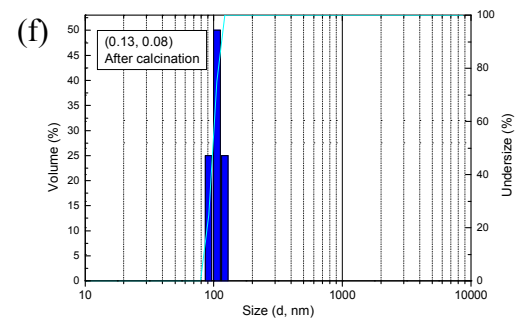
$(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$



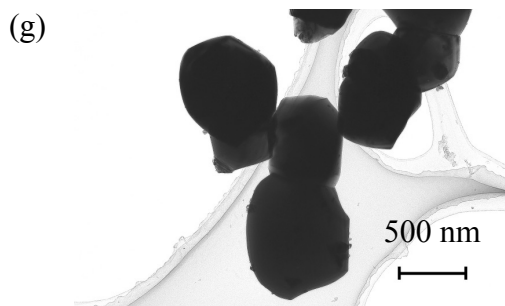
$(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$



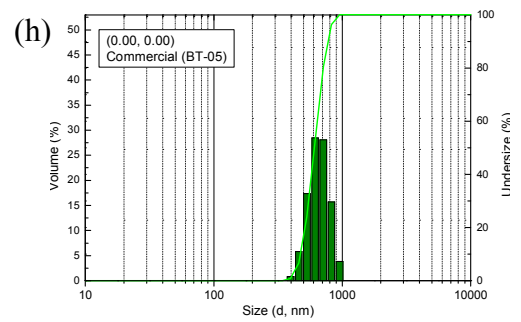
$(\text{Ba}_{0.87}\text{Ca}_{0.13})(\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})\text{O}_3$



$(\text{Ba}_{0.87}\text{Ca}_{0.13})(\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})\text{O}_3$



市販品 (BT-05, 堺化学工業(株), 水熱)



市販品 (BT-05, 堺化学工業(株), 水熱)

Fig. 5. 4.  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  の TEM 写真と粒度分布



Fig. 5. 5. に、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  焼結体表面の XRD パターンを示す。Fig. 5. 3 の粉末 XRD 結果と同様、得られた焼結体はすべてペロブスカイトチタン酸バリウムの単相であった。また、 $2\theta \approx 45^\circ, 84^\circ$  のピークを確認すると、カルシウムやジルコニウム固溶量増加に伴い、正方晶を示す  $(002)/(200)$  ピークが菱面体晶を示す  $(202)$  ピークに統一され、また、正方晶を示す  $(222)$  ピークは菱面体晶を示す  $(222)/(\bar{2}\bar{2}\bar{2})$  ピークに分裂した。よって、 $(0.00, 0.00) < (x, y) < (0.15, 0.10)$  に、正方晶-菱面体晶の結晶相境界が存在することが示された。しかし、この結果からは、立方晶を特定するには至らなかった。さらに、 $2\theta \approx 40^\circ$  と  $45^\circ$  のピーク強度比を比較すると、通常は  $(111)/(002) > 1$  となっている強度比が、 $(x, y) = (0.05, 0.03)$  付近のピーク強度比は  $(111)/(002) \leq 1$  となっていた。強度比が異なる理由<sup>[2]</sup>として、粒子形態配向性の違いや原子散乱因子の異なる元素の固溶、結晶格子変化等を考えることが出来る。カルシウムとジルコニウムの固溶量と強度比は対応しておらず、また、後に示す Fig. 5. 8. から異方性形態を持つ粒子の配向は確認出来なかったことから、この強度比の違いは、格子定数の変化が何らかの影響を及ぼしているものとする。

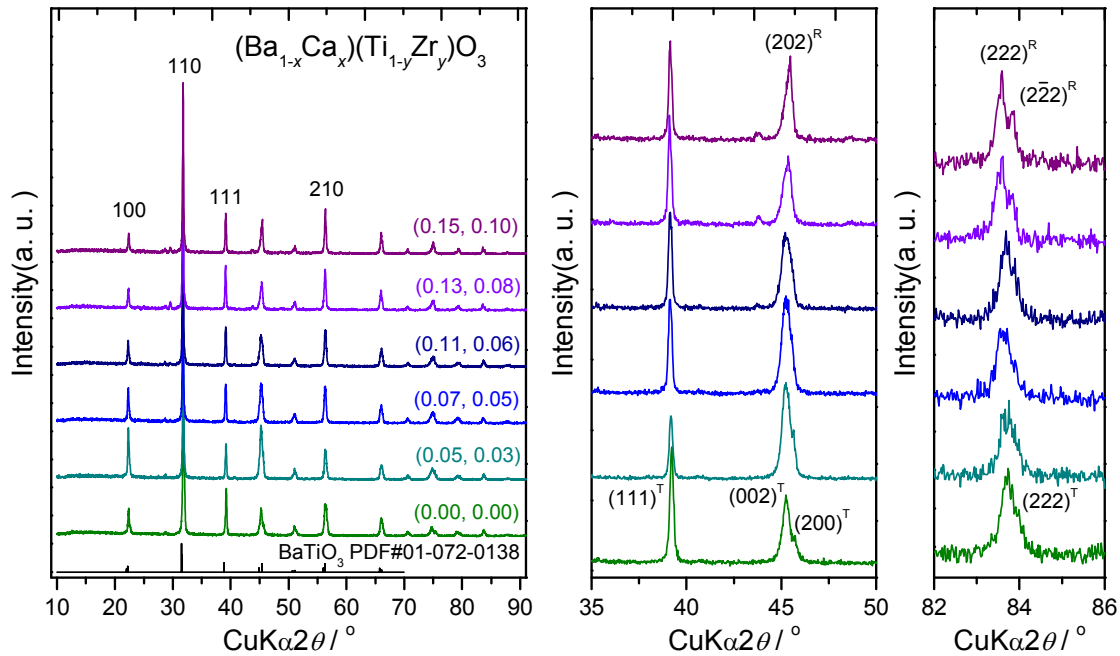


Fig. 5. 5.  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  焼結体の XRD 結果

Fig. 5. 6. に、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  焼結体の EDX 結果を示す。Ba の  $\text{K}\alpha$  線と Ti の  $\text{K}\alpha$  線のピーク位置が近かったため、ピークの分離ができず、正確なバリウムやカルシウム、チタン、ジルコニウムの組成定量分析は出来なかった。しかし、カルシウムとジルコニウムの固溶量増加に伴い、Ba や Ti のピーク強度は減少し、Ca や Zr のピーク強度は増加した。また、Fig. 5. 5. の XRD 結果から、不純物相が析出していない結果と合わせると、カルシウムとジルコニウムは格子内へ固溶したものとする。

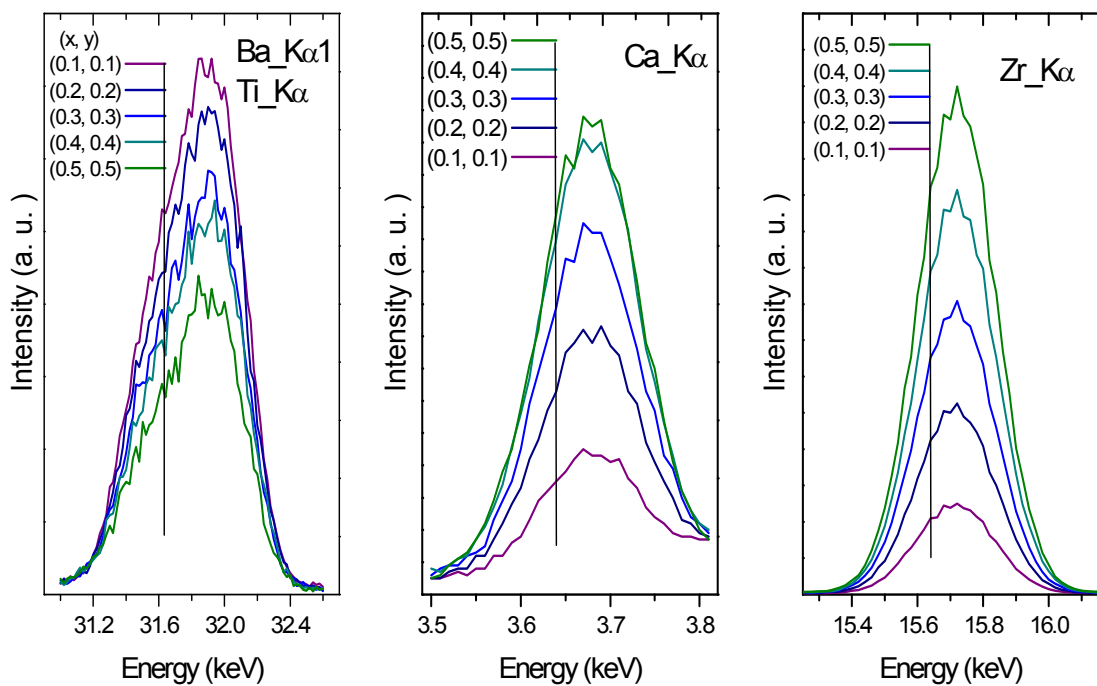


Fig. 5. 6.  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  焼結体の EDX 結果

Fig. 5. 7. に、各焼結体の焼結温度に対する焼結密度の関係をそれぞれ示す。Fig. 5. 7. より、 $1200^\circ\text{C}$  において、本溶融アルカリ法で合成したアンドープチタン酸バリウムの焼結相対密度は 97.0% であり、市販品 (91.2%) と比べ高い焼結特性を示した。これは、市販品と比べ焼結前粒子の粒径が小さく、結晶性が高いことに由来する。しかし、カルシウムやジルコニウムを固溶することで、焼結密度が減少した。固溶量増加に伴いこの焼結特性の劣化がより顕著に表れた。これは、熱的に安定な酸化ジルコニウムが焼結中の粒子成長を抑制したため、焼結特性が劣化したものとする。

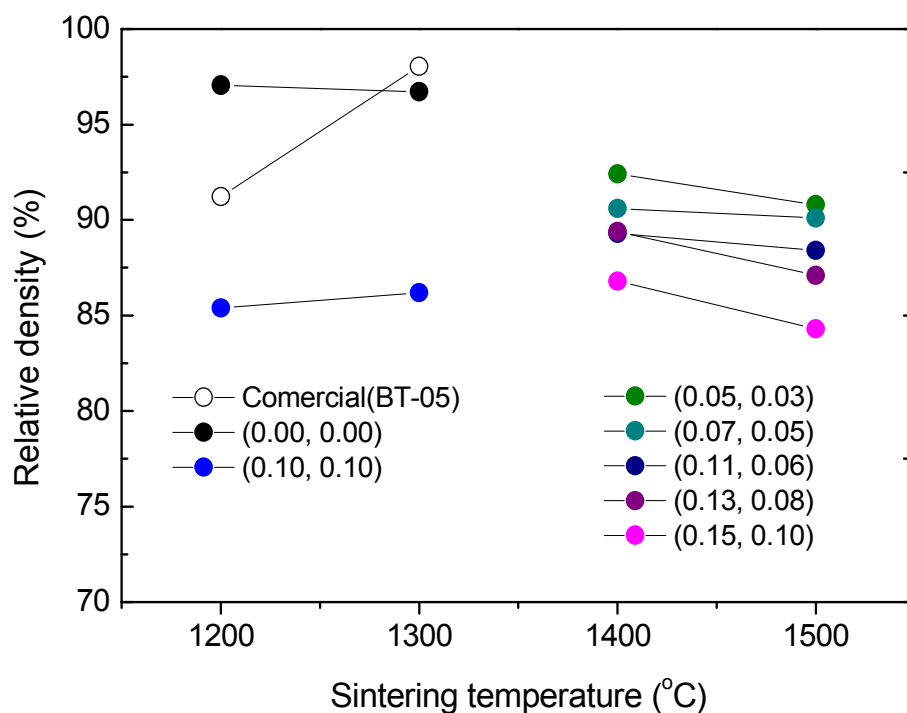
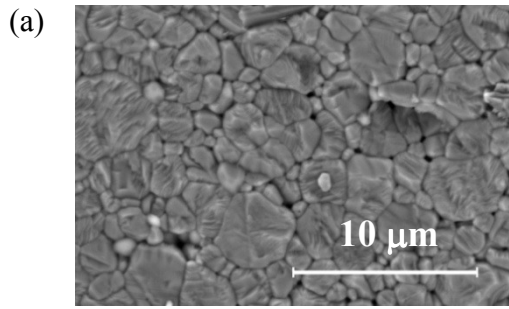


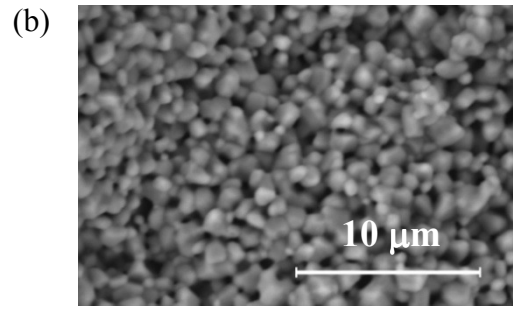
Fig. 5. 7.  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  の焼結温度に対する密度の関係

Fig. 5. 8. に、アンドープチタン酸バリウムと市販品の焼結体 (焼結温度:  $1200^\circ\text{C}$ ) とカルシウムとジルコニウムを固溶した  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  焼結体 (焼結温度:  $1400^\circ\text{C}$ ) 破断面の SEM 写真をそれぞれ示す。Fig. 5. 8. より、相対密度が 90% 程度であったため、焼結体内部の粒子は比較的密に詰まっていた。本溶融アルカリ法で合成したアンドープチタン酸バリウムと市販品の焼結体を比較すると、市販品は粒成長が不十分であり、多数の空隙が確認されが、溶融アルカリ法粒子を用いた方は、粒成長

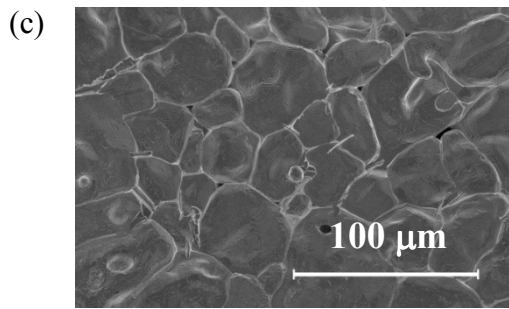
が十分に進んでおり、粒径 1-5  $\mu\text{m}$  の微粒子が密に詰まっていた。一方、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  焼結体では、高い焼結温度のため粒成長が促進され、焼結体内部粒子径が 50  $\mu\text{m}$  程度の粗大粒子となってしまった。先に述べたとおり、Fig. 5.8. (c)の  $(x, y) = (0.05, 0.03)$  において、異方成長した粒子は確認出来なかった。



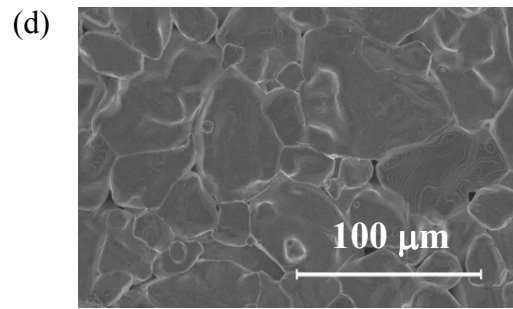
$\text{BaTiO}_3$ , 1200°C, 相対密度: 97.0%



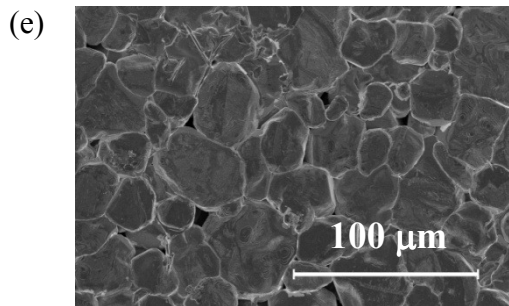
市販品 (BT05), 1200°C, 相対密度: 91.2%



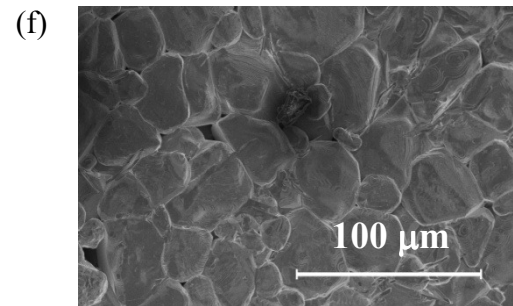
$(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.97}\text{Zr}_{0.03})\text{O}_3$ , 1400°C, 92.4%



$(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ , 1400°C, 90.6%



$(\text{Ba}_{0.89}\text{Ca}_{0.11})(\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06})\text{O}_3$ , 1400°C, 89.3%



$(\text{Ba}_{0.87}\text{Ca}_{0.13})(\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})\text{O}_3$ , 1400°C, 89.4%

Fig.5. 8.  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  焼結体破断面の SEM 写真

Fig. 5. 9. -5. 11. に、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  焼結体の Ca, Zr 固溶量に対する圧電定数  $d_{33}$ 、電気機械結合係数  $k_p$ 、機械的品質係数  $Q_m$  の関係を、Table 5. 4. に圧電特性一覧をそれぞれ示す。これより、本溶融アルカリ法で合成したすべての試料において従来の結果に匹敵する圧電特性は得られなかった。各特性に注目すると、カルシウムやジルコニウム固溶量の増加に伴い圧電定数  $d_{33}$  は減少傾向を示したものの、電気機械結合係数  $k_p$  や機械的品質係数  $Q_m$  は増加し、最大値をとった後減少した。減少傾向を示した圧電定数  $d_{33}$  を含む電気機械結合係数  $k_p$  や機械的品質係数  $Q_m$  等のすべての圧電特性において、 $(x, y) = (0.05, 0.03)$ ,  $(0.13, 0.08)$  で異なる傾向を示し、それぞれ  $d_{33} = 175, 140$  pC/N、 $k_p = 36.1, 23.4\%$ 、 $Q_m = 249, 256$  を示した。 $(x, y) = (0.05, 0.03)$  の異常は、Fig. 5. 5. に示すピーク強度比の違いに関係し、 $(x, y) = (0.13, 0.08)$  は、緒言より三重臨界点付近によるものと考える。

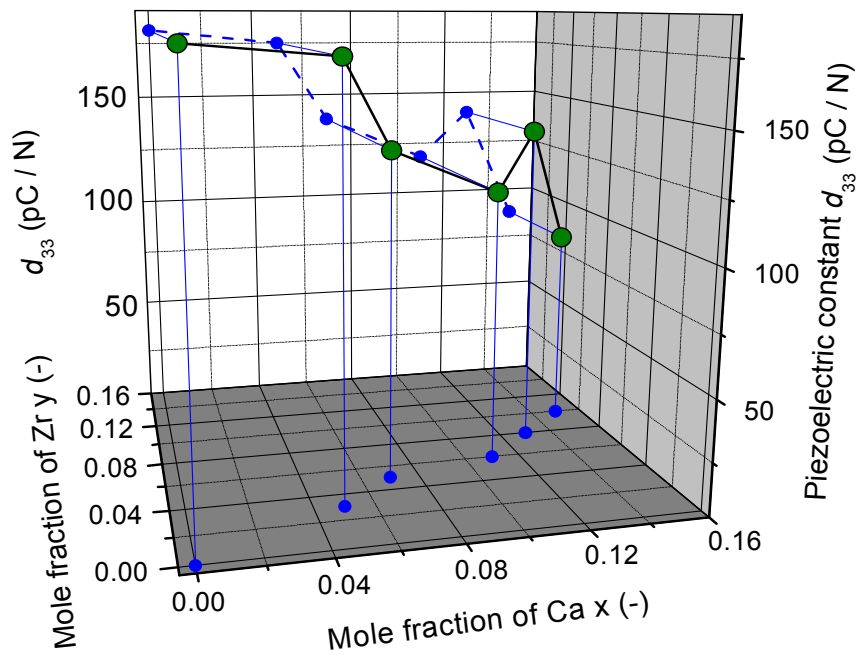


Fig. 5.9.  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  焼結体の Ca, Zr 固溶量に対する圧電定数  $d_{33}$

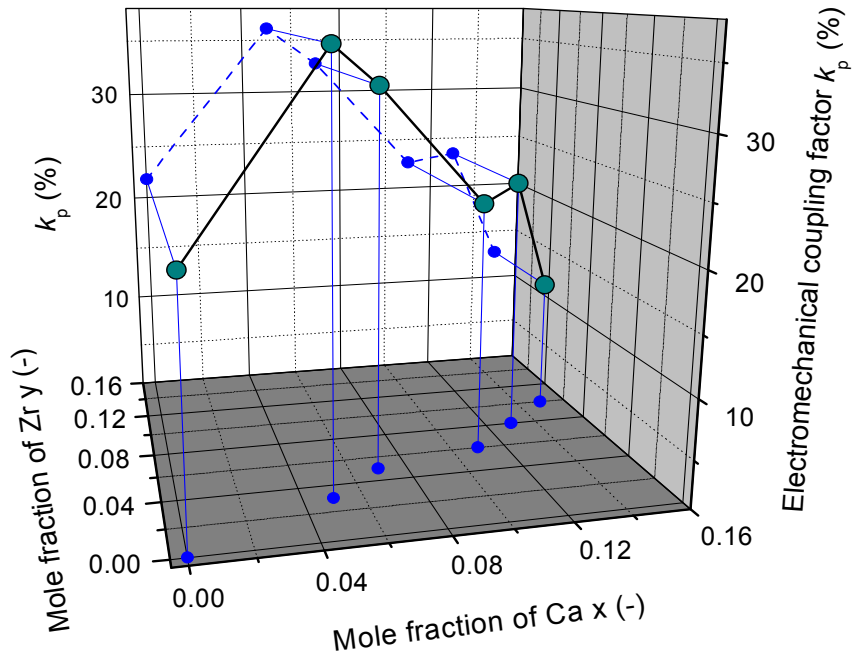


Fig. 5.9.  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  焼結体の Ca, Zr 固溶量に対する電気機械結合係数  $k_p$

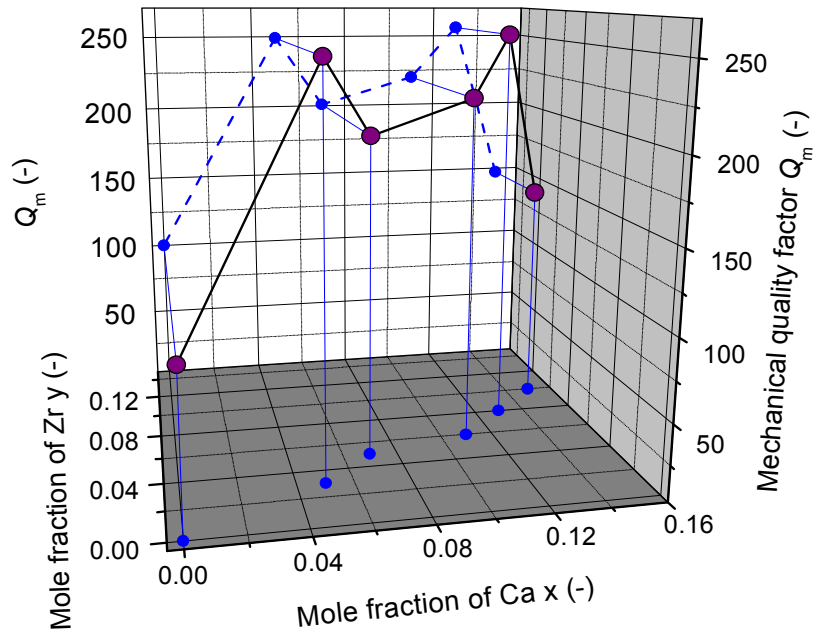


Fig. 5.9.  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  焼結体の Ca, Zr 固溶量に対する機械的品質係数  $Q_m$

Table 5. 4. (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> 焼結体の圧電特性一覧

	$x$	0.00	0.05	0.07	0.11	0.13	0.15
	$y$	0.00	0.03	0.05	0.06	0.08	0.10
a	<i>Sint. Temp.</i> (°C)	1200	1400	1400	1400	1400	1400
b	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5.80	5.52	5.32	5.27	5.23	4.99
c	$\rho'$ (%)	97.0	92.4	90.6	89.3	89.4	86.8
d	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (-)	1330	125.7	8.54	1352	1331	713.5
e	$S_{11}^E$ (10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /N)	8.31	5.21	5.79	6.28	6.28	7.40
f	$d_{33}$ (pC/N)	181	175	138	118	140	88
g	$k_p$ (%)	21.8	36.1	32.7	22.6	23.4	12.7
h	$Q_m$ (-)	100	201	249	220	256	147

(a) 焼結温度, *Sint. Temp.*, (b) 密度,  $\rho$ , (c) 相対密度,  $\rho'$ , (d) 分極後の比誘電率,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , (e) 体積抵抗,  $R$ , (f) 圧電定数,  $d_{33}$ , (g) 電気機械結合係数,  $k_p$ , (h) 機械的品質係数,  $Q_m$ ,

最後に、Fig. 5. 12. に、各焼結体の温度に対する比誘電率 ( $\epsilon_r$ )の関係を、Table 5.5. に Fig. 5. 12. から得られたキュリ一点一覧をそれぞれ示す。これより、カルシウムやジルコニウム固容量増加に伴い、比誘電率ピークが低温側 (125°C → 65°C) へシフトし、ピークも鋭角ピークから散漫曲線へ変化した。ジルコニウム固容量を固定し、カルシウム固容量を変化させた  $(x, y) = (0.10, 0.10), (0.15, 0.10)$  を比較すると、カルシウム固容量増加に伴い、キュリ一点が増加した。これは、第3章で示されたように、チタン酸バリウムにカルシウムを固溶することで正方晶系領域が拡大したためと考える。

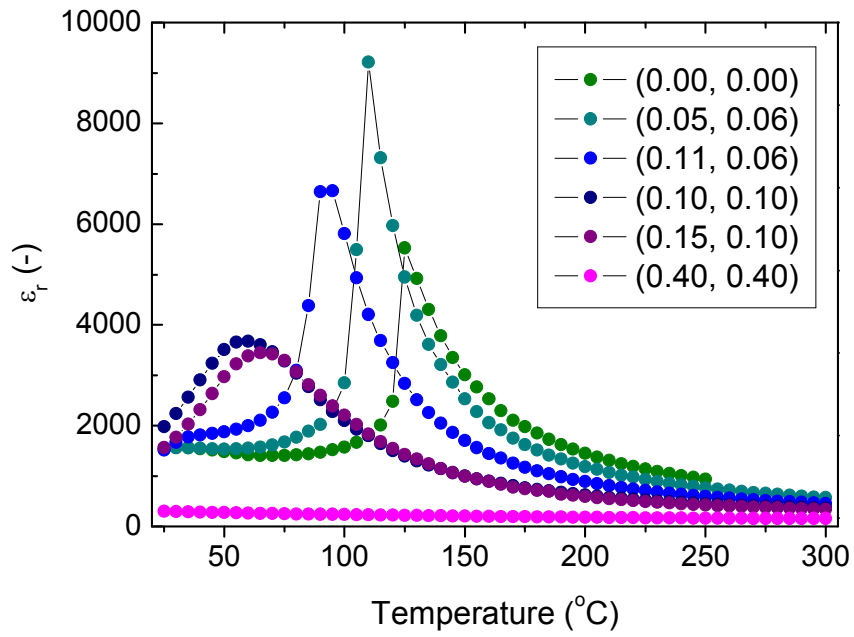


Fig. 5. 12.  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  焼結体の温度に対する比誘電率

Table 5. 5.  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  焼結体のキュリー点  $T_c$  一覧

$x$	0.00	0.05	0.11	0.10	0.15	0.40
$y$	0.00	0.03	0.06	0.10	0.10	0.40
キュリー点 $T_c$ (°C)	125	110	93	60	65	-



## 5. 4. 結言

第5章では、熔融アルカリ法を用いて特異な形態を有する $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ の合成を試み、圧電特性の改善を試みた。これらの結果から、以下の知見を得た。

- 1) 熔融アルカリ法を用い $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  ( $(0.00, 0.00) \leq (x, y) \leq (0.20, 0.20)$ ) 単一相粒子の合成に成功した。
- 2) 粒径 20-100 nm の立方状に近い微粒子の合成に成功した。
- 3) アンドープチタン酸バリウムにおいて高い焼結特性を実現したものの、カルシウムやジルコニウムの固溶により焼結特性が劣化し、焼結体内部粒子も粗大化してしまった。
- 4) 既報の報告に匹敵する圧電特性は得られなかったものの、 $(x, y) = (0.05, 0.03), (0.13, 0.08)$ において、圧電特性の改善傾向が見られた。

これらの圧電特性結果から、 $(x, y) = (0.13, 0.08)$ 付近の検討をさらに行い、焼結特性を工夫し粒成長を抑えることで、圧電特性の改善が期待される。

## 参考文献

- [1] W. Liu et al., *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 257602 (2009)
- [2] 中井 泉 et al., 粉末 X 線回折の実際, 朝倉書店 (2009)



## 第6章 総括

### 6. 1. 本論文のまとめ

本論文では、主に非鉛圧電材料の開発と特性改善を (1) 粒子合成、(2) 焼結体作製、(3) 分極方法の3点により検討した。圧電特性向上のため、他元素ドーピングによる組成制御を行い圧電効果の由来である自発分極を改良し、特性の改善を促した。また、焼結体密度や粒子径、粒子形態の制御を行い、分極特性を改善することでも特性の向上を促した。本研究ではこれらの非鉛圧電セラミックス作製に対して具体的に以下の検討を行った。

第一にソルボサーマル法を用い、チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) にリチウムを合成段階で加えることによる焼結特性と圧電特性、使用温度域変化についての検討。第二に、リチウムに加え、さらにカルシウム、マンガンを共添加することによる圧電特性や誘電特性変化についての検討。第三に、第一原理計算から得られた圧電特性予想結果を応用し、マグネシウム酸タングステン酸バリウム ( $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ ) をチタン酸ナトリウムビスマス ( $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ) に固溶させ、その固溶量や柱状粒子の配列方法による圧電特性向上についての検討。第四に、カルシウムとジルコニウムをチタン酸

バリウムに固溶させることで圧電特性が向上するという知見を応用し、溶融アルカリ法を用いて合成した微粒子を焼結体原料に用いることによる焼結特性や圧電特性変化についての検討を行った。

各章の概略を以下に述べる。

第1章は序論であり、本研究の背景を概説し、本研究の目的を示した。

第2章では、ソルボサーマル法を用いリチウムドーパチタン酸バリウム微粒子の合成に成功した。存在場所の特定が難しいリチウムに関して、大部分は粒界に、一部はバリウムサイトにドーパされていることを解明した。ナノサイズ微粒子とリチウム添加によって市販品を越える焼結特性が得られ、比較的低い焼結温度で焼結体の緻密化と粒子の肥大化抑制に成功。従来の自発分極変化による圧電特性向上ではなく、分極特性改善による圧電特性改善のため、使用限界温度であるキュリー点を下げることなく、圧電特性の改善に成功した。

第3章では、第2章で合成したリチウムドーパチタン酸バリウムのさらなる特性改善を目指しカルシウムとマンガンを共添加した。カルシウムをバリウムサイトへ固溶することで、温度に対する比誘電率変化を抑制することに成功した。マンガンをチタンサイトにドーパすることで、粒子の肥大化を抑制し、焼結特性を改善した。リチウムとカルシウム、マンガンを最適添加することで、圧電定数や電気機械結合係数を比較的下げることなく、機械的品質係数や比誘電率変化、分極特性の改善に成功した。

第4章では、ソルボサーマル法を用いることで、チタン酸ナトリウムバリウム-マグネシウム酸タングステン酸バリウム $((1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3)$ 新規固溶体の合成に成功した。最適な固溶量で菱面体晶と正方晶の結晶相境界を持ち、その組成で圧電特性の向上に成功。さらに、ワイヤー状粒子を合成し、それらの粒子を同方向に配列させ焼結することでも圧電特性の向上に成功した。

第5章では、チタン酸バリウムにカルシウムとジルコニウムを固溶することで、三重臨界点をもち、圧電特性が向上するという知見から、粒子を微粒化することでさらなる焼結特性や圧電特性の改善を目指した。溶融アルカリ法を用い、カルシウムとジルコニウムを添加することで単分散ナノ粒子の合成に成功。そのアンドープチタン酸バリウム粒子を用いることで、市販品と比べ高い焼結特性を持つことに成功した。しかし、カルシウムとジルコニウムを固溶した試料では、焼結特性の劣化と急激な粒成長のため期待していたほどの圧電特性向上は見られなかった。

以上のように、溶液法によってナノ粒子を合成することで、焼結特性が改善され、焼結温度を低下させるとともに圧電特性の向上に成功した。また、固相法では難しい

ワイヤー状粒子等の特異な形態を持つ粒子の合成や合成の難しい組成の粒子合成にも成功し、特性改善に成功した。

Table 6. 1. 圧電特性一覧

	ソルボサーマル法				溶融アルカリ法	
	BaTiO <sub>3</sub>	0.03Li	0.03Li 0.03Ca 0.0005Mn	0.95 (Na,Bi)TiO <sub>3</sub> -0.03 Ba(Mg,W)O <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	0.05Ca 0.03Zr
<i>Sint. Temp.</i> (°C)	1300	1100	1100	1100	1200	1400
$\rho'$ (%)	92.4	96.9	96.9	95.3	97.0	92.4
$d_{33}$ (pC/N)	106	260	234	112	181	175
$k_p$ (%)	15.5	43.7	40.0	26.5	21.8	36.1
$Q_m$ (-)	32.0	357	521	166	100	201
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	3270	1744	1839	594	1330	125.7
$T_c$ (°C)	130	130	100	235	125	110
<i>Phase</i> (deg.)	-51.6	84.6	86.9	69.0	84.1	83.1

焼結温度, *Sint. Temp.*, 相対密度,  $\rho'$ , 圧電定数,  $d_{33}$ , 電気機械結合係数,  $k_p$ , 機械的品質係数,  $Q_m$ , 分極後の比誘電率,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , キュリー点,  $T_c$ , 位相, *Phase*

## 6. 2. 今後の展望

今回の実験により圧電特性はかなり改善されたものの、現在使われているチタン酸ジルコン酸鉛のように、すべての製品を一つの物質で補うことは依然として難しい。そこで、製品毎に非鉛物質を選択することが求められる。今回合成したチタン酸バリウム系材料はインクジェットプリンターのヘッド部分に、チタン酸ナトリウムビスマス系材料は超音波センサへの応用を考えた場合、圧電特性や使用温度特性を満たしつつある。しかし、製品化のためには、コストや他の特性をさらに改善しなければならない。これらの課題を解決するためには、大学単体で行う研究には限界があるため、民間企業との連携や、あらゆる分野の技術者たちの協力が非常に重要である。鉛フリー社会に向け、人類だけではなく、すべての生命が健やかに過ごせる技術開発を臨む。

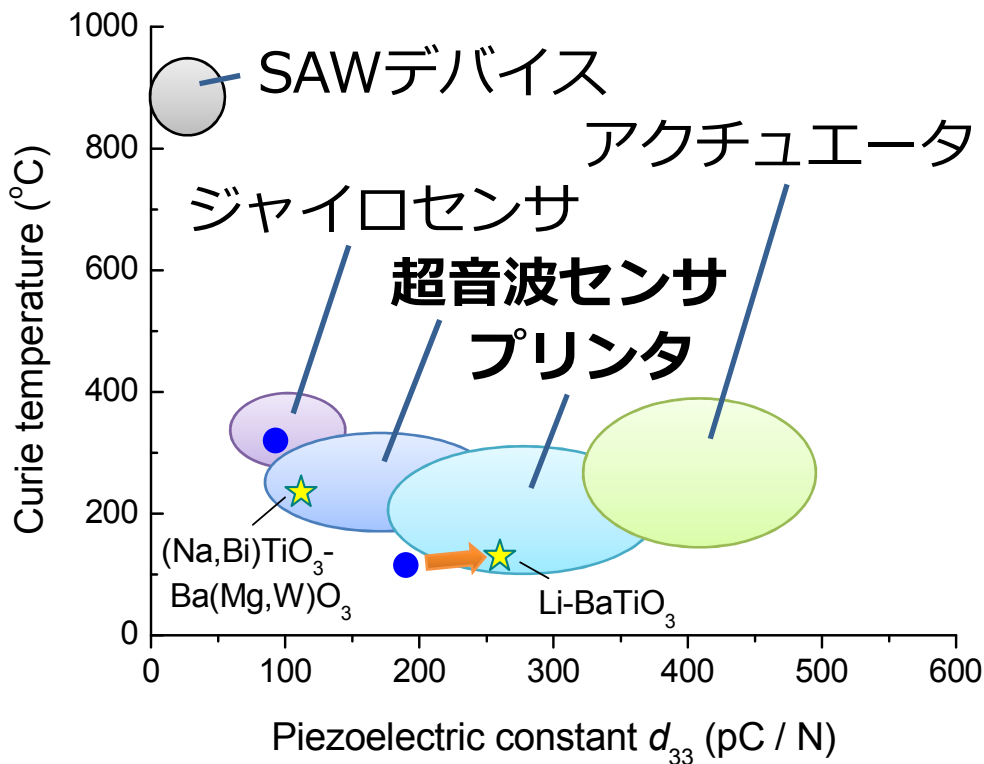


Fig. 6. 1. 本論文で合成した非鉛圧電材料の結果

## 付記

## ●論文

1. **Takeshi Kimura**, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Atsushi Sasaki, Yuichi Tokano, Tsugio Sato, “Synthesis and Piezoelectric Properties  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}_{0.5}(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$  by a Novel Composite-hydroxide-mediated Approach”, *Materials Science and Engineering*, **18**(2011), 032027.
2. **Takeshi Kimura**, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Atsushi Sasaki, Yuichi Tokano, Tsugio Sato, “Synthesis and Piezoelectric Properties  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  by a Novel Composite-hydroxide-mediated Approach”, *Functional Materials Letter*, **5**(2)(2012), 1260013.
3. **Takeshi Kimura**, Qiang Dong, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Atsushi Sasaki, Tsugio Sato, “Synthesis and Piezoelectric Properties of Li-doped  $\text{BaTiO}_3$  by a Solvothermal Approach”, *Journal of the European Ceramic Society*, **33**(2013), 1009.
4. **Takeshi Kimura**, Qiang Dong, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Atsushi Sasaki, Tsugio Sato, “Synthesis and Piezoelectric Properties of Li, Ca and Mn-codoped  $\text{BaTiO}_3$  by a Solvothermal Approach” *Materials Science and Engineering*, **47**(2013), 012018.
5. **Takeshi Kimura**, Shu Yin, Qiang Dong, Xiaoyong Wu, Ryusuke Akita, Takatoshi Hashimoto, Atsushi Sasaki, Shuji Aisawa, Tsugio Sato, “Synthesis and electrical properties of  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  piezoelectric ceramics”, *Journal of Asian Ceramic Society*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2013.12.001>
6. Yahong Xie, **Takeshi Kimura**, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Yuichi Tokano, Atsushi Sasaki, Tsugio Sato, “Particle size control and dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  prepared using a novel composite-hydroxide-mediated approach”, *Materials Sciences and Applications*, **2**(2011), 758.
7. Yahong Xie, **Takeshi Kimura**, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Yuichi Tokano, Atsushi Sasaki, Tsugio Sato, “Effect of metal oxide additives on the microstructure and piezoelectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  prepared using a novel composite-hydroxide-mediated approach”, *J. Crystallization Physics and Chemistry*, **2**(2011)1-6.
8. Lijun Huang, Shu Yin, Chongshen Guo, Yunfang Huang, Ming Wang, Qiang Dong, Huihui Li, **Takeshi Kimura**, Miyuki Tanaka, Tsugio Sato, “Oleate-Assisted Room Temperature Synthesis and High Photocatalytic Activity of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  Nanoparticles for NO Decomposition”, *Functional Materials Letters*, **5**(2) (2012), 1260005.
9. Thi Hang Le, Quang Duc Truong, **Takeshi Kimura**, Huihui Li, Chongshen Guo, Shu Yin, Tsugio Sato, Yong-Chien Ling, “Synthesis of hierarchical porous  $\text{ZnO}$  microspheres and its photocatalytic  $\text{deNO}_x$  activity”, *Ceramics International*, **38**(2012), 5053.
10. Qiang Dong, Shu Yin, Chongshen Guo, **Takeshi Kimura** and Tsugio Sato “Hydrothermal synthesis of tin doped ceria-zirconia solid solutions with enhanced thermal stability and oxygen storage capacity” *RSC Advances*, **2**(2012), 12770.



11. Xiaoyong Wu, Shu Yin, Qiang Dong, Chongshen Guo, **Takeshi Kimura**, Jun-ichi Matsushita, Tsugio Sato, “Photocatalytic Properties of Nd and C Codoped TiO<sub>2</sub> with the Whole Range of Visible Light Absorption”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**(2013), 8345-8352.
12. Chongshen Guo, Shu Yin, Qiang Dong, **Takeshi Kimura**, Miyuki Tanaka, Le Thi Hang, Xiaoyong Wu, and Tsugio Sato, “Solvothermal Fabrication of Rubidium Tungsten Bronze for the Absorption of Near Infrared Light” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13**(2013), 3236–3239.
13. Xiaoyong Wu, Shu Yin, Qiang Dong, Chongshen Guo, Huihui Li, **Takeshi Kimura**, Tsugio Sato, “Synthesis of high visible light active carbon doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst by a facile calcination assisted solvothermal method”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **142–143** (2013) 450–457
14. Qiang Dong, Shu Yin, Chongshen Guo, Xiaoyong Wu, **Takeshi Kimura**, Tsugio Sato, “Aluminium doped ceria-zirconia supported palladium-alumina catalyst with high oxygen storage capacity and CO oxidation activity”, *Materials Research Bulletin* **48** (2013) 4989–4992
15. Thi Hang Le, Quang Duc Truong, **Takeshi Kimura**, Huihui Li, Chongshen Guo, Shu Yin, Tsugio Sato, Yong-Chien Ling, “Construction of 3D hierarchical SnO<sub>2</sub> microspheres from porous nanosheets towards NO decomposition”, *Solid State Sciences*, **15**(2013), 29-35.
16. Quang Duc Truong, Thi Hang Le, **Takeshi Kimura**, Shu Yin, Tsugio Sato, Yong-Chien Ling, “Hierarchical ZnO nanostructures: controlling the synthesis and photocatalytic decomposition of nitrogen monoxide”, *RSC Advances*, **3**(2013), 19154-19160.
17. Qiang Dong, Shu Yin, Chongshen Guo, Xiaoyong Wu, **Takeshi Kimura**, Thihang Le, Taro Sakanakura, Tsugio Sato, “Cobalt doped ceria-zirconia supported paradium-alumina catalyst with high oxygen storage capacity for CO oxidation” *Materials Science and Engineering*, **47**(2013), 012065

## ●特許

- 橋本孝俊, 佐々木淳, 佐藤次雄, 殷シュウ, **木村健志**, Li 含有圧電セラミックス粉末材料及びその製造方法, 特許公開日: 平成 25 年 12 月 19 日、特開: 2013-253002

## ●国際学会

1. **Takeshi Kimura**, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Atsushi Sasaki, Tsugio Sato, “Synthesis and Piezoelectric Properties  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}_{0.5}(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$  by a Novel Composite-hydroxide-mediated Approach”, *The 3<sup>rd</sup> International Congress on Ceramics (ICC3)*, Nov. 15, 2010, Osaka International Convention Center
2. **Takeshi Kimura**, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Atsushi Sasaki, Tsugio Sato, “Synthesis and Electric Properties  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -added  $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}_{0.5}(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$  by a Novel Composite-hydroxide-mediated Approach”, *Symposium on Advanced Composite Material*, Feb. 24, 2011, Sendai City & Industrial Plaza.
3. **Takeshi Kimura**, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Atsushi Sasaki, Tsugio Sato, “Synthesis and Piezoelectric Properties  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  by a Novel Composite-hydroxide-mediated Approach”, *The 4th International Symposium on Functional Materials (ISFM2011)*, Aug. 4, 2011, Tohoku University
4. **Takeshi Kimura**, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Atsushi Sasaki, Tsugio Sato, “Synthesis and Electric Properties  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}_{0.5}(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$  by a Composite-hydroxide-mediated Approach.”, *Summer School 2011*, Aug., 18, 2011, Tohoku University
5. **Takeshi Kimura**, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Atsushi Sasaki, Tsugio Sato, “Synthesis and Piezoelectric Properties of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Li}_x\text{TiO}_{3-x/2}$  by a Solvothermal Approach”, *THE 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPETITIVE MATERIALS AND TECHNOLOGY PROCESSES (ic-cmp2)*, Oct., 9, 2012, Miskolc-Lillafüred, HUNGARY
6. **Takeshi Kimura**, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Atsushi Sasaki, Shuji Aisawa, Tsugio Sato, “Synthesis and Ferroelectric Properties of Li-doped  $\text{BaTiO}_3$  by a Solvothermal Approach”, *Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications*, Nov., 8. 2012, Matsushima
7. **Takeshi Kimura**, Shu Yin, Qiang Dong, Takatoshi Hashimoto, Atsushi Sasaki, Shuji Aisawa, Tsugio Sato, “Solvothermal Synthesis and Characterization of Li-doped  $\text{BaTiO}_3$  Nanoparticles”, *The 5<sup>th</sup> China Japan Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications*, Sep., 8-12. 2013, Suzhou, China.
8. **Takeshi Kimura**, Qiang Dong, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Atsushi Sasaki, Shuji Aisawa, Tsugio Sato, “Synthesis and Dielectric Properties of  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBa}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  by a Solvothermal Approach”, *International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan*, Sep., 28. 2013, Tohoku University
9. **Takeshi Kimura**, Qiang Dong, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Atsushi Sasaki, Shuji Aisawa, Tsugio Sato, “Solvothermal Synthesis and Piezoelectric Properties of Li-doped  $\text{BaTiO}_3$  Nanoparticles”, *Dalian University of Technology-Tohoku University Joint Symposium*, Dec., 18-19. 2013, Tohoku University

## ●国内学会（ポスター）

1. 木村健志、殷シュウ、佐藤次雄、ソルボサーマル反応による Sn ドープ  $\text{CaTiO}_3$  の合成と電気特性評価、平成 21 年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、平成 21 年 10 月 30 日、北海道大学
2. 木村健志、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、戸叶祐一、佐藤次雄、熔融アルカリ法による  $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}_{0.5}(\text{Na,K})_{0.5}\text{TiO}_3$  の合成と電気特性評価、平成 22 年度 化学系学協会東北大会、平成 22 年 9 月 26 日、岩手大学工学部
3. 木村健志、殷シュウ、佐藤次雄、ソルボサーマル反応を用いた Sn(II) ドープ  $\text{CaTiO}_3$  の合成と電気特性評価、第 9 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会、平成 21 年 12 月 10 日、東北大学 片平さくらホール
4. 木村健志、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、戸叶祐一、佐藤次雄、熔融アルカリ法による  $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}_{0.5}(\text{Na,K})_{0.5}\text{TiO}_3$  の合成と焼結・電気特性評価、第 10 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会、平成 22 年度 12 月 1 日、東北大学 片平さくらホール
5. 木村健志、殷シュウ、佐藤次雄、熔融アルカリ法による  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ドープ  $\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_{0.5}(\text{Na,K})_{0.5})_x\text{TiO}_3$  の合成と分極特性、東北大学研究所連携プロジェクト 第 3 期 平成 22 年度成果報告会、平成 23 年度 2 月 9 日、東北大学 片平 材料・物性総合研究棟 1 号館
6. 木村健志、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、佐藤次雄、ソルボサーマル法による Li ドープ  $\text{BaTiO}_3$  の合成および誘電・圧電特性の評価、平成 23 年 11 月 19 日、グローバル COE プログラムシンポジウム 2011、東北大学片平さくらホール
7. 木村健志、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、佐藤次雄、熔融アルカリ法による  $\text{BaTiO}_3$  基強誘電体の合成と電気特性評価、Clayteam 第 8 回セミナー、平成 24 年 2 月 16 日、トラストシティカンファレンス・仙台
8. 木村健志、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、佐藤次雄、ソルボサーマル法による  $\text{BaTiO}_3$  の特性に及ぼす Li, Mn 固容量の影響、平成 24 年度 化学系学協会東北大会、平成 24 年 9 月 15 日、秋田大学
9. 木村健志、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、佐藤次雄、ソルボサーマル法による  $\text{BaTiO}_3$  圧電体の特性に及ぼす Li, Ca, Mn 固容量の影響、第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012、平成 24 年 10 月 17 日、東京工業大学
10. 木村健志、董強、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、相澤周二、佐藤次雄、ソルボサーマル法による  $\text{BaTiO}_3$  の合成と特性に及ぼす Li, Ca, Mn 添加の影響、東北大学研究所連携プロジェクト 2012、平成 25 年 2 月 5 日、東北大学
11. 木村健志、董強、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、相澤周二、佐藤次雄、溶液法

による $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ の合成と電気特性評価、平成25年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、平成25年10月24日、長岡グランドホテル

## ●国内学会（口頭）

12. **木村健志**、末廣隆之、殷シュウ、佐藤次雄、ソルボサーマル反応による Sn ドープ  $\text{CaTiO}_3$  の合成と特性評価、平成21年度 化学系学協会東北大会、平成21年9月21日、日本大学工学部
13. **木村健志**、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、戸叶祐一、佐藤次雄、熔融アルカリ法による  $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}_{0.5}(\text{Na},\text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$  の合成と特性評価、2010 年年会 *Annual Meeting of The Ceramic Society of Japan, 2010*、平成22年3月24日、東京農工大学
14. **木村健志**、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、佐藤次雄、熔融アルカリ法を用いた  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ドープ  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na},\text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$  固溶体の合成と電気特性評価、平成22年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、平成22年10月28日、東北大学・片平さくらホール
15. **木村健志**、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、佐藤次雄、熔融アルカリ法による  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na},\text{K})_{0.5}\text{TiO}_3$  の特性に及ぼす  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  添加の影響、第49回セラミックス基礎科学討論会、平成23年1月11日、岡山コンベンションセンター
16. **木村健志**、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、佐藤次雄、熔融アルカリ法を用いて合成した  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  の電気特性評価、日本セラミックス協会 第24回秋季シンポジウム、平成23年9月9日、北海道大学
17. **木村健志**、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、佐藤次雄、ソルボサーマル法による  $\text{BaTiO}_3$  の特性に及ぼす Li 固容量の影響、平成23年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、平成23年10月28日、日本大学
18. **木村健志**、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、佐藤次雄、熔融アルカリ法を用いて合成した  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  の形態と電気特性評価、無機マテリアル学会 第123回学術講演会、平成23年11月17日、アバンセホール
19. **木村健志**、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、佐藤次雄、ソルボサーマル法による Li ドープ  $\text{BaTiO}_3$  の合成と圧電特性評価、平成23年度日本セラミックス協会 2012 年年会、平成24年3月21日、京都大学
20. **木村健志**、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、佐藤次雄、ソルボサーマル法を用いて合成した Li, Ca, Mn 共ドープ  $\text{BaTiO}_3$  圧電体の電気特性、平成24年度日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム、平成24年9月19-21日、名古屋大学

21. **木村健志**、董強、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、相澤周二、佐藤次雄、ソルボサーマル法を用いて合成した Li ドープ  $\text{BaTiO}_3$  の形態と圧電・誘電特性、*NIMS「連携ラボ」第8回公開シンポジウム*、平成24年11月22日、物質・材料研究機構
22. **木村健志**、董強、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、相澤周二、佐藤次雄、ソルボサーマル法による  $\text{BaTiO}_3$  圧電体の合成と Li 添加の影響、*第51回セラミックス基礎科学討論会*、平成25年1月9日、仙台国際センター
23. **木村健志**、董強、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、相澤周二、佐藤次雄、ソルボサーマル法による  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  の合成と圧電特性評価、*平成24年度日本セラミックス協会 2013年 年会*、平成25年3月17日、東京工業大学
24. **木村健志**、董強、殷シュウ、橋本孝俊、佐々木淳、相澤周二、佐藤次雄、ソルボサーマル法による  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  の合成と電気特性評価、*日本セラミックス協会 第26回秋季シンポジウム*、平成25年9月4日、信州大学

## ●受賞歴

1. 東北大学研究所連携プロジェクト第3期平成22年度成果報告会優秀発表論文賞（平成23年度2月9日）：溶融アルカリ法による  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ドープ  $\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_{0.5}(\text{Na},\text{K})_{0.5})_x\text{TiO}_3$  の合成と分極特性
2. 無機マテリアル学会第123回学術講演会講演奨励賞（平成23年11月17日）：溶融アルカリ法を用いて合成した  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  の形態と電気特性評価
3. 旗野奨学基金多元物質科学研究奨励賞（平成23年12月8日）： $\text{BaTiO}_3$  基複合セラミックスの合成と非鉛圧電材料の開発
4. 東北大学研究所連携プロジェクト第4期平成24年度成果報告会優秀学生賞（平成25年度2月5日）：ソルボサーマル法による  $\text{BaTiO}_3$  の合成と特性に及ぼす Li, Ca, Mn 添加の影響
5. 「科学計測基金」平成25年度 多元物質科学奨励賞（平成25年12月6日）：ソルボサーマル反応によるチタン酸バリウム基非鉛セラミックス粒子の合成と圧電特性

## 謝辞

本論文は筆者が東北大学大学院環境科学研究科において行った研究成果をまとめたものです。

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、終始懇切なる御指導、御鞭撻、御助言を頂きました東北大学多元物質科学研究所 佐藤次雄教授 に深く感謝申し上げます。

本論文の作成にあたり、貴重な御助言、御指導を賜りました東北大学多元物質科学研究所 横山千昭教授 ならびに東北大学大学院環境科学研究科 吉岡敏明教授 に深く感謝申し上げます。

また貴重なアドバイスを常に与えていただきました東北大学多元物質科学研究所 殷澍准教授 に深く感謝いたします。

研究生活全般でサポートしていただいた東北大学多元物質科学研究所 董強助教 に深く感謝いたします。

暖かい心遣いをいただきました 佐藤沙織事務補佐員 に心より感謝いたします。

本研究を行う上で様々な協力をしてくださった佐藤研究室の劉斌様、Uyi Sulaeman 様、果崇申様、後藤武弘様、田中みゆき様、呉暁勇様、牛坊文洋様、安藤嘉彦様、肴倉太郎様、佐藤雄一様、登内駿介様、秋田隆介様、安達陽平様、阿部健太郎様、今川公恵様、鈴木瑤平様、濱久也様、浜中諒様、吉田瑞希様に心より感謝いたします。

最後に、両親である 木村一精、木村加代子 と精神的に支えてくださいました 岡田瑤美 に感謝の意を表すことで謝辞としたいと思います。

平成 26 年 3 月 20 日